

**Synthese, Reaktivität und Koordinationsverhalten  
neuartiger oligotoper  
Poly(pyrazol-1-yl)boratliganden**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften**

**vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der**

**Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main**

**von  
Thorsten Morawitz**

**Frankfurt am Main, 2008**

**vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen**

**Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe**

**Gutachter: 1. Prof. Dr. M. Wagner  
2. Prof. Dr. B. O. Kolbesen**

**Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an,  
interessant zu werden, wo sie aufhört.**

Justus von Liebig

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Poly(pyrazol-1-yl)boratliganden („Skorpionatliganden“)	1
1.2	Anwendungsmöglichkeiten von Skorpionatliganden	4
1.3	Oligotope Skorpionatsysteme	6
1.4	Zielsetzung	10
<b>2</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>13</b>
2.1	Darstellung 1,4-phenylenverknüpfter Heteroskorpionatliganden	13
2.2	Darstellung 1,3-phenylenverknüpfter Heteroskorpionatliganden	22
2.3	Hydrolysestudien an 1,4-phenylenverknüpften Skorpionatliganden	24
2.4	Darstellung phenylenverknüpfter Homoskorpionatliganden	28
2.5	Synthese eines polymeren $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexes des Liganden $[\underline{6}]^{2-}$	32
2.6	Reaktivität der Heteroskorpionatliganden gegenüber $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	35
2.7	Reaktivität der Homoskorpionatliganden gegenüber $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	38
2.8	Darstellung und katalytische Aktivität von Rhodium-Heteroskorpionatkomplexen	44
2.9	Darstellung makrozyklischer Übergangsmetallkomplexe auf der Grundlage partiell hydrolysierter Heteroskorpionatliganden	52
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Daten der nicht veröffentlichten Verbindungen</b>	<b>62</b>
4.1	Darstellung von $\text{K}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{pz}_2)_2]$ ( $\text{K}_2[\underline{6}]$ )	62
4.2	Darstellung von $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(t\text{Bupz})_3)_2]$ ( $\text{Li}_2[\underline{17}]$ )	63
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>64</b>



<b>6</b>	<b>Vollständige Liste der Publikationen</b>	<b>69</b>
6.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften	69
6.2	Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	71
<b>7</b>	<b>Ausgewählte Publikationen</b>	<b>72</b>
7.1	„Metallomacrocycles from ditopic chiral scorpionate ligands“	72
7.2	„A Manganese(II) Coordination Polymer with Ditopic Bis(pyrazol-yl)- borate Bridges“	78
7.3	„Synthesis and Chloride Affinity of Sterically Demanding Ditopic Lithium Bis(pyrazol-1-yl)borates“	85
7.4	„Di- and Tritopic Poly(pyrazol-1-yl)borate Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity Towards $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ “	91
7.5	„ $\text{Rh}^{\text{I}}$ -complexes of ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands: assessment of their catalytic activity towards phenylacetylene polymerization“	127
<b>8</b>	<b>Dank</b>	<b>148</b>
<b>9</b>	<b>Eidesstattliche Versicherung</b>	<b>149</b>
<b>10</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>150</b>
<b>11</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>151</b>

## **Anmerkungen**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis Juni 2008 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Wagner angefertigt.

Die Ergebnisse dieser Dissertation sind zum größten Teil bereits publiziert. Aus diesem Grund erfolgt im Rahmen der Arbeit keine ausführliche Diskussion der experimentellen Details, sondern nur eine zusammenfassende Darstellung. Die experimentellen Daten der noch nicht veröffentlichten Verbindungen finden sich in Kapitel 4.

Bei der Benennung der in der Arbeit dargestellten Verbindungen wurde nach folgender Methodik vorgegangen:

- Literaturbekannte Verbindungen tragen Großbuchstaben
- Zielstrukturen sind mit römischen Ziffern versehen
- Die im Rahmen der Arbeit dargestellten Verbindungen sind mit arabischen Ziffern gekennzeichnet

# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Poly(pyrazol-1-yl)boratliganden („Skorpionatliganden“)

Ein wesentliches Ziel der Übergangsmetallchemie besteht in der mechanistischen Aufklärung katalytischer Reaktionen und der Entwicklung von Modellsystemen für die aktiven Zentren von Enzymen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, bestehende Modelle zu verbessern oder industrielle Anwendungen zu optimieren.

Für das Studium der komplexen Vorgänge und Dynamiken werden Ligandensysteme benötigt, die gut zugänglich sind und sich darüber hinaus möglichst vielfältig strukturell modifizieren lassen. Die Liganden selbst sollten dabei eine hohe chemische Stabilität aufweisen. Eine Ligandenklasse, die diese drei fundamentalen Eigenschaften in hervorragender Weise kombiniert, sind die Poly(pyrazol-1-yl)borate.

Die ersten Vertreter dieser Ligandenklasse, die auch als „Skorpionate“ bezeichnet werden, wurden in den 1960er Jahren von Swiatoslaw Trofimenko durch Reaktionen von Pyrazol mit Alkalimetallborhydriden dargestellt.<sup>[1, 2]</sup> Der Begriff „Skorpionat“ leitet sich von der Art und Weise ab, mit der Tris(pyrazol-1-yl)borate an Metallionen binden. Diese Geometrie erinnert an einen ein Beutetier packenden Skorpion (vgl. Abb. 1.1.1). Hierbei bilden zwei der Pyrazolylringe die „Scheren“ des Skorpions, während der dritte Pyrazolylrest als „Stachel“ fungiert.

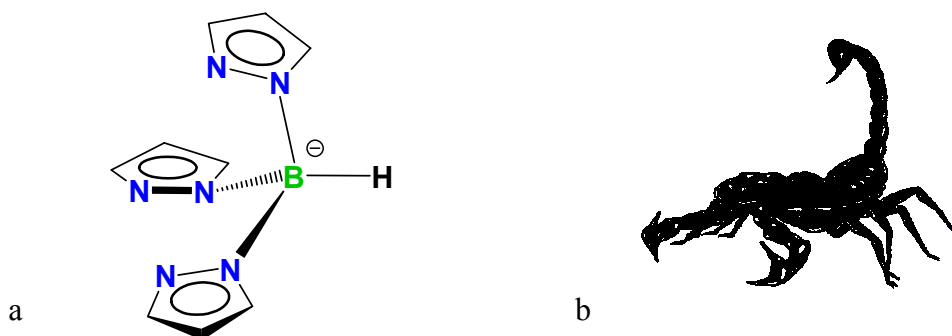


Abbildung 1.1.1 Gegenüberstellung des Molekülgerüsts eines Tris(pyrazol-1-yl)boratliganden (a) mit einem Skorpion (b).

Die in Abb. 1.1.2 in einer allgemeinen Struktur dargestellten Bis- bzw. Tris(pyrazol-1-yl)borate übernehmen in Metallkomplexen die Rolle von „Zuschauerliganden“ („spectator

ligands“), welche nicht unmittelbar in das Reaktionsgeschehen am Metallzentrum eingreifen.<sup>[3]</sup>

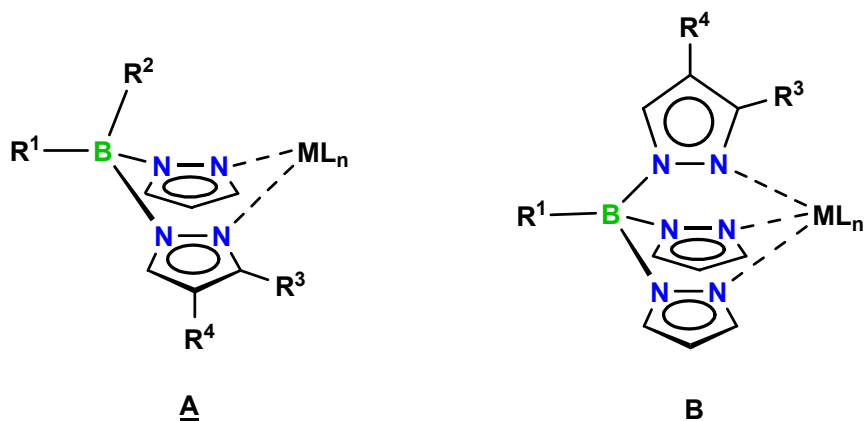


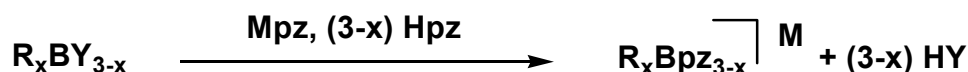
Abbildung 1.1.2 Allgemeine Strukturen der Bis- (A:  $R^1$ ,  $R^2$  = H, pz, Aryl, Alkyl;  $R^3$ ,  $R^4$  = H, Aryl, Alkyl) und Tris(pyrazol-1-yl)boratliganden (B:  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = H, Aryl, Alkyl).

Die monoanionischen Tris(pyrazol-1-yl)borate („Tp“-Liganden), die auch als „Homoskorpionate“ bezeichnet werden, binden in der Regel facial als Sechselektronen-Donoren tridentat in einer  $\kappa^3$ -N, N', N''-Koordinationsweise an Metallionen, weshalb sie oft als „Cyclopentadienyl-analog“ angesehen werden.<sup>[4]</sup> Bis(pyrazol-1-yl)borate („Bp“-Liganden), die sogenannten „Heteroskorpionate“, agieren als Vierelektronen-Donoren ( $\kappa^2$ -N, N') und binden die Metallionen in einer Bootkonformation ein.<sup>[5]</sup>

Während bei der oben beschriebenen „1. Generation“ der Skorpionate vorwiegend unsubstituierte Pyrazolylgruppen tragende Liganden synthetisiert wurden, zeichnete sich die „2. Generation“ der Liganden durch die Variation der Substitutionsmuster der Pyrazolylringe aus, wodurch Liganden mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften zugänglich gemacht werden konnten (vgl. Abb. 1.1.2).<sup>[6, 7]</sup> Während mit der Wahl des Substituenten  $R^4$  Einfluß auf den elektronischen Charakter der Liganden ausgeübt werden kann,<sup>[8, 9]</sup> bieten sterisch anspruchsvolle Substituenten in Position 3 der Pyrazolylringe die Möglichkeit, gebundene Metallionen abzuschirmen und so die Komplexe kinetisch zu stabilisieren.<sup>[10, 11]</sup>

In der „3. Generation“ der Skorpionatliganden wurde nun auch das „Rückgrat“ der Liganden (Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$ ) funktionalisiert. Für diese Modifikationen der klassischen Bp- und Tp-Systeme mussten oftmals neue Syntheserouten entwickelt werden, da die etablierten Darstellungswege lediglich Derivate mit  $R^1$ ,  $R^2$  = H lieferten.

Wie in Schema 1.1.1 dargestellt, werden zur Synthese von Skorpionaten der 3. Generation Mischungen aus Pyrazolderivaten und deren Alkalimetallsalzen mit Halogen-, Dimethylamino-, Toluolsulfonato-, oder Alkoxyboranen zur Reaktion gebracht.<sup>[5]</sup>



Schema 1.1.1 Alternative Syntheseroute für funktionalisierte Skorpionatliganden (Y = Cl, Br, NMe<sub>2</sub>, Tos, OR; x = 0, 1, 2).

Mit Hilfe dieser neuartigen Skorpionate ergeben sich weitere Möglichkeiten der Einflussnahme auf die Eigenschaften der Liganden und der gebundenen Metallionen. Die Einführung anderer, von Pyrazol verschiedener, Donorsubstituenten (beispielsweise Thiol-, Amin- oder Cyclopentadienyl-derivate), bietet die Möglichkeit, ungewöhnliche Koordinationsmodi zu realisieren.<sup>[12, 13]</sup> Durch den Ersatz der Pyrazolylsubstituenten durch Mercaptothiadiazolylgruppen wurden zudem Liganden zugänglich, die in der Lage sind, zwei Metallkoordinationsstellen pro Skorpionateinheit anzubieten.<sup>[14]</sup>

In den letzten Jahren haben einige Gruppen gezeigt, dass neben der Variation der Substituenten der Skorpionatliganden auch der Austausch der Borzentren gegen Kohlenstoffatome möglich ist. Die hierdurch entstehenden Pyrazolylmethane<sup>[15]</sup> (**D**, Abb. 1.1.3) sind zu Pyrazolylboraten isoelektronisch und weisen meist eine höhere Stabilität auf, da sie eine geringere Tendenz zur Abspaltung von Pyrazolylgruppen zeigen. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der Pyrazolylmethansysteme ist deren im Vergleich zu den Skorpionaten fehlende negative Ladung, woraus eine erheblich schwächere elektrostatische Bindung der Metalle resultiert.

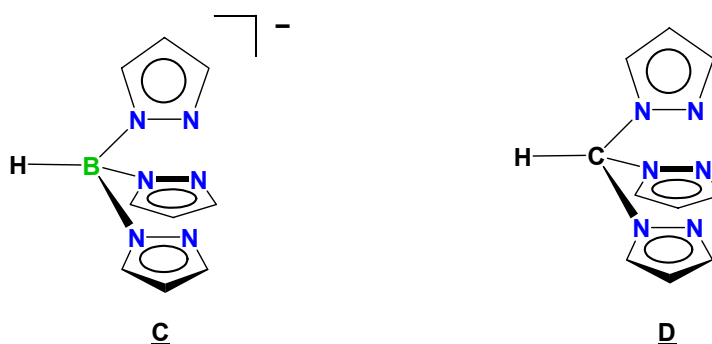


Abbildung 1.1.3 Struktureller Vergleich eines Tris(pyrazol-1-yl)borat- (**C**) mit einem Tris(pyrazol-1-yl)-methanliganden (**D**).

## 1.2 Anwendungsmöglichkeiten von Skorpionatliganden

Die Skorpionate stellen eine der etabliertesten Ligandenklassen in der Koordinationschemie dar, deren Anwendungsbreite durch weit mehr als 2000 Publikationen zu Ligandensynthesen und -eigenschaften sowie etliche Übersichtsartikel<sup>[16-20]</sup> belegt wird.

Tris(pyrazol-1-yl)borate werden beispielsweise in materialwissenschaftlichen Zusammenhängen als Ankergruppen in der Peripherie von Metallo- oder Carbosilandendrimeren<sup>[21, 22]</sup> oder zur Stabilisierung von Metallclustern, die Einsatz als Einzelmolekülmagnete finden, verwendet.<sup>[23]</sup>

Im Bereich der bioanorganischen Chemie setzt man Skorpionatliganden zur Modellierung von Metalloproteinen ein, da die facial koordinierenden, tridentaten Tp-Systeme strukturelle Ähnlichkeiten zu den aktiven Zentren von Metalloproteinen zeigen, die drei Histidin-Bindungsstellen aufweisen (vgl. Abb. 1.2.1).

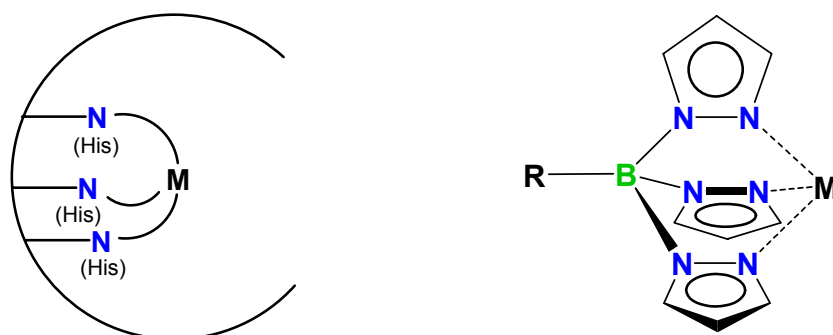


Abbildung 1.2.1 Strukturelle Analogie der drei Histidineinheiten aufweisenden Bindungsstellen eines Metalloproteins mit einem Tris(pyrazol-1-yl)boratliganden.

Als Beispiele seien hier die von den Gruppen Vahrenkamp<sup>[24, 25]</sup> und Parkin<sup>[26]</sup> entwickelten Modellsysteme der „Carbon-anhydrase“ genannt, eines Enzyms, das die reversible Hydratation von Kohlendioxid katalysiert und in seinem aktiven Zentrum ein Zink<sup>II</sup>-Ion durch drei Histidin-Seitenketten fixiert.

Pyrazolylborat-Übergangsmetallkomplexe finden ebenfalls vielfältige Anwendungen in der homogenen Katalyse. Neben interessanten Carben-Insertionsreaktionen an aliphatischen C-H-Bindungen durch Kupfer-Tp-Systeme<sup>[27]</sup> und Cyclopropanierungsreaktionen an Olefinen durch Silber-Skorpionate<sup>[28]</sup> sind C-H-Aktivierungsprozesse durch Tris(pyrazol-1-yl)boratkomplexe des Rutheniums, Rhodiums und Iridiums gut untersucht.<sup>[29-32]</sup> Komplexe

des Typs  $\text{TpRu(L)(NCMe)R}$  ( $\text{L} = \text{CO}$  oder  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Me}$ ) besitzen beispielsweise hohes Potenzial für die katalytische Aktivierung von Benzol und Ethen.<sup>[32]</sup>

Motiviert durch die erwähnte Analogie zwischen Tris(pyrazol-1-yl)borat- und Cyclopentadienylliganden (vgl. Kap. 1.1) werden sterisch anspruchsvolle Pyrazolylsubstituenten tragende Titan- und Zirkonium-Skorpionatkomplexe des in Abb. 1.2.2 dargestellten Typs **E** als „nicht-Metallocen-basierte“ Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt.<sup>[33-36]</sup>

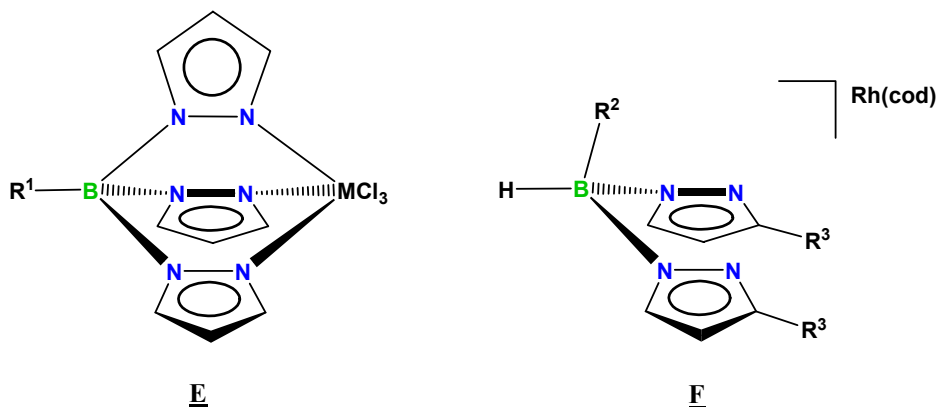


Abbildung 1.2.2 Struktur der Titan-/Zirkoniumkomplexe des Typs **E** sowie der Rhodium-(1,5-cyclooctadien)-Komplexe des Typs **F** ( $\text{R}^1 / \text{R}^3 = \text{H}$ , Aryl, Alkyl;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{pz}^{\text{R}^3}$ ).

Rhodium-(1,5-cyclooctadien)-basierte Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)borate des Typs **F** können darüber hinaus zur stereoregulären Polymerisation von Phenylacetylen verwendet werden, einem Polymer, das in Bereichen wie beispielsweise der Entwicklung nichtlinear optischer<sup>[37, 38]</sup> und fotoleitfähiger Materialien<sup>[39]</sup> Anwendung findet. Während Rhodium-Skorpionatkomplexe der 1. Generation (**F** in Abb. 1.2.2;  $\text{R}^3 = \text{H}$ ) keinerlei katalytische Aktivität zeigten, konnten durch den Einsatz sterisch anspruchsvolle Substituenten tragender Komplexe der 2. Generation ausgezeichnete Polymerausbeuten, hohe Stereoselektivitäten (ausschließlich Kopf-Schwanz-verknüpftes, *cis-transoides* Poly(phenylacetylen)) und scharfe Polydispersitätswerte erzielt werden.<sup>[40]</sup>

### 1.3 Oligotope Skorpionatsysteme

Seit der Entdeckung des Creutz-Taube-Ions<sup>[41]</sup> und den daraus resultierenden Arbeiten zu Elektronentransferreaktionen in gemischtvalenten Verbindungen sind Systeme, die mehrere Metallzentren in einem Molekülgerüst verknüpfen, Gegenstand intensiver Forschung in vielen Bereichen der Koordinationschemie.<sup>[42, 43]</sup> Mehrkernige Metallkomplexe, bei denen die Metalle miteinander in elektronischer Wechselwirkung stehen, besitzen gegenüber ihren mononuklearen Derivaten oft interessante elektronische, optische oder magnetische Eigenschaften. So beeinflussen sie maßgeblich die Forschung auf Gebieten wie den Materialwissenschaften oder der Nanotechnologie und ermöglichen damit beispielsweise die Entwicklung von molekularen Drähten und Schaltern<sup>[44]</sup> oder nicht-linearen optischen Materialien<sup>[45]</sup>. Lineare oder planar-verzweigte oligotope Liganden können darüber hinaus zur Erzeugung von Koordinationspolymeren<sup>[46, 47]</sup> und nanoporösen metallorganischen Netzwerkstrukturen<sup>[48-51]</sup> verwendet werden, die in Bereichen wie der Wasserstoffspeicherung<sup>[52, 53]</sup> oder der Sensortechnik<sup>[54, 55]</sup> Anwendung finden. Auf dem Gebiet der homogenen Katalyse ist es möglich, durch kooperative Effekte in dinuklearen Komplexen („bimetallische Katalyse“) ungewöhnliche Aktivitäten bzw. Selektivitäten, beispielsweise in der Hydroformylierung oder in Olefinpolymerisationsreaktionen, zu erhalten.<sup>[56-59]</sup>

Die Natur der beteiligten Metalle und die Eigenschaften der verbrückenden (organischen) Einheiten haben bei all diesen Systemen beträchtlichen Einfluss auf den Grad der elektronischen Kommunikation zwischen den Komplexzentren.<sup>[60]</sup>

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich Skorpionatliganden durch hohe Flexibilität bezüglich der Einstellbarkeit ihrer Geometrien und Eigenschaften aus. Mehrkernige Skorpionatkomplexe können daher für den Einsatz in den oben beschriebenen Feldern von Interesse sein. Die hierbei als strukturelle Leitmotive sinnvoll erscheinenden Geometrien sind in Abb. 1.3.1 dargestellt. In verknüpften Tris(pyrazol-1-yl)borateinheiten treten Metall...B...C<sub>ipso</sub>-Winkel von etwa 180° auf. Durch geradlinige oder verzweigende Verknüpfung von zwei oder drei Tris(pyrazol-1-yl)boraten mittels einer organischen Brückeneinheit sollten daher Präkursoren für lineare Koordinationspolymere **G** oder metallorganische Netzwerke **H** zugänglich sein. Zusätzlich können durch die Verankerung von zwei Bis(pyrazol-1-yl)boratfunktionen an einer zentralen Verbrückungseinheit Metall...B...C<sub>ipso</sub>-Winkel von nahezu 90° realisiert werden. Die dadurch erzeugten Moleküle des Typs **I** sollten es erlauben, zwei gebundene Metallionen



in räumliche Nähe zueinander zu bringen, sodass sich kooperative Effekte ausbilden bzw. beide Metallzentren simultan auf dasselbe Substrat einwirken.

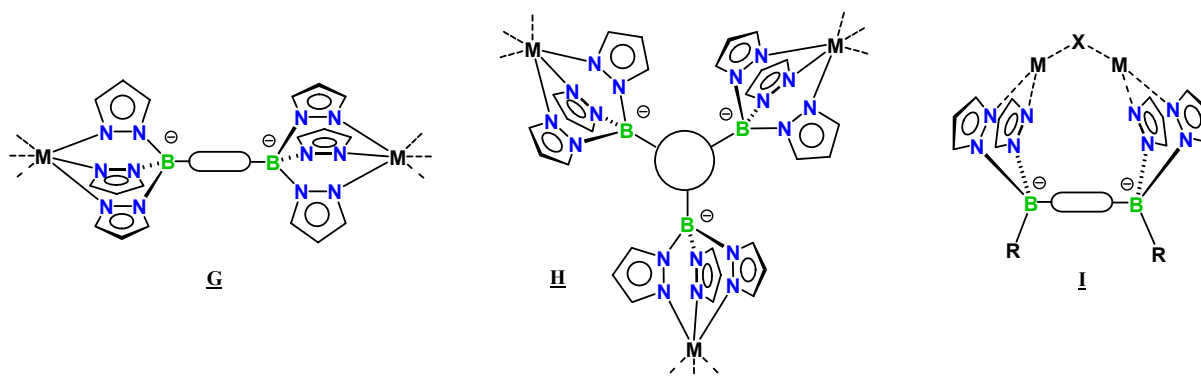


Abbildung 1.3.1 Durch oligotopie Skorpionatliganden realisierbare Komplexstrukturen **G**, **H** und **I** (R = Aryl, Alkyl).

Obwohl verbrückte Skorpionate vielversprechende Eigenschaften besitzen, gibt es erstaunlicherweise nur sehr wenige literaturbekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Im Jahr 1988 wurde von K. Niedenzu mit **J** (Abb. 1.3.2) der erste ditopie Skorpionatligand synthetisiert und als Alkalimetall- bzw. Palladium<sup>II</sup>-Komplex charakterisiert.<sup>[61]</sup> Die beiden Boratome sind hier über eine direkte B-B-Bindung verknüpft. Im Jahr 1998 wurde der Ligandentyp **J** durch die Einführung von Methyl- und Pyridylgruppen an den Pyrazolylsubstituenten variiert und die entsprechenden Lanthanoid-<sup>[62, 63]</sup> und Molybdän-Komplexe<sup>[62, 64]</sup> isoliert und charakterisiert. Diese weisen jedoch keine räumliche Nähe der Metallzentren auf, da die starre Anordnung der Boratgruppen dies nicht erlaubt.

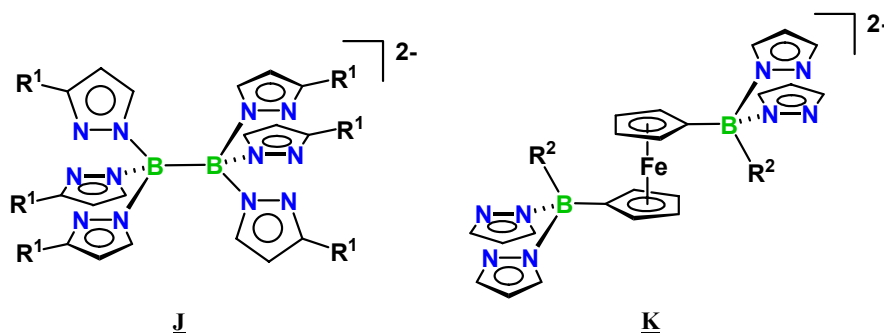


Abbildung 1.3.2 Strukturen des B-B-verknüpften Skorpionats **J** und der ferrocenylenverbrückten ditopen Skorpionate **K** ( $R^1 = \text{H, Me, 2-Pyridyl}$ ,  $R^2 = \text{pz, Me}$ ).

Das ferrocenylenverbrückte ditope Tris(pyrazol-1-yl)borat **K**<sup>[65]</sup> ( $R^2 = pz$ ) sowie dessen Zirkonium-, Molybdän- und Thalliumkomplexe<sup>[66]</sup> wurden von unserer Arbeitsgruppe in den Jahren 1996 und 1997 dargestellt, der verwandte Heteroskorpionatligand ( $R^2 = Me$ ) im Jahr 2005.<sup>[67]</sup>

Neben diesen Ferrocenylen- hat sich in unserer Gruppe die Verwendung von Phenylenbrücken zur Erzeugung ditoper Skorpionateinheiten etabliert. Diese Verbrückungselemente bieten folgende Vorteile:

- (1) Die gute Zugänglichkeit mehrfach borylierter Ferrocen- und Benzolderivate sichert eine Vielzahl von Skorpionat-Präkursoren
- (2) Beide Brücken erlauben genug strukturelle Flexibilität, um Metallionen in räumliche Nähe zueinander zu bringen, ohne dass sich die beteiligten Boratgruppen gegenseitig sterisch behindern
- (3) Durch die Rigidität des aromatischen Systems werden die konformationellen Freiheitsgrade der Brückenliganden eingeschränkt und so die Wechselwirkung der komplexierten Metallen erleichtert

Die *meta*- und *para*-phenylenverbrückten und mit sterisch anspruchsvollen, löslichkeitsvermittelnden *tert*Butyl-Resten am Borzentrum ausgestatteten Heteroskorpionate des Typs **L** (Abb. 1.3.3) wurden als Salze der Elemente der Gruppen 1 und 11 synthetisiert.<sup>[68, 69]</sup>

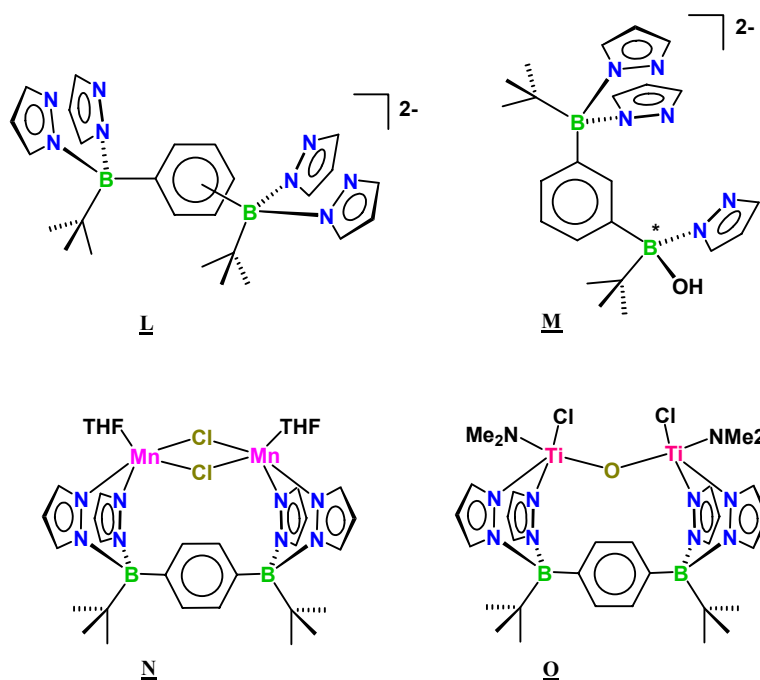


Abbildung 1.3.3 Strukturen der Heteroskorpionate **L**, **M** und **N** und **O**.

Das *para*-phenylenverbrückte Derivat **L** wurde mittels Salzmetathesereaktionen in die chlorid- bzw. oxoverbrückten Mangan<sup>II</sup>/Titan<sup>IV</sup>-Komplexe **N** und **O** überführt,<sup>[70]</sup> wodurch erstmals die für ditope Skorpionate des Typs **I** (vgl. Abb. 1.3.1) prognostizierten Eigenschaften (gemeinsame Substratbindung, Ausbildung von kooperativen Effekten) beobachtet werden konnten. Im Verlauf unserer Untersuchungen der Liganden des Typs **L** stellte sich heraus, dass diese Verbindungen recht hydrolyseempfindlich sind. Dieses Verhalten ist durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der *tert*Butylgruppen erklärbar. Der positive induktive Effekt sowie die Raumerfüllung dieser Einheit haben zum einen eine destabilisierende Wirkung auf das anionische Boratzentrum, wirken auf der anderen Seite aber stabilisierend auf die nach Abspaltung einer Pyrazoleinheit entstehende dreifach koordinierte Boranspezies. Im Fall des *meta*-phenylenverbrückten Derivats Li<sub>2</sub>[**L**<sub>*meta*</sub>] gelang es, durch gezielte Hydrolyse den Liganden Li<sub>2</sub>[**M**], der ein chirales Borzentrum aufweist, darzustellen und strukturell zu charakterisieren.<sup>[69]</sup>

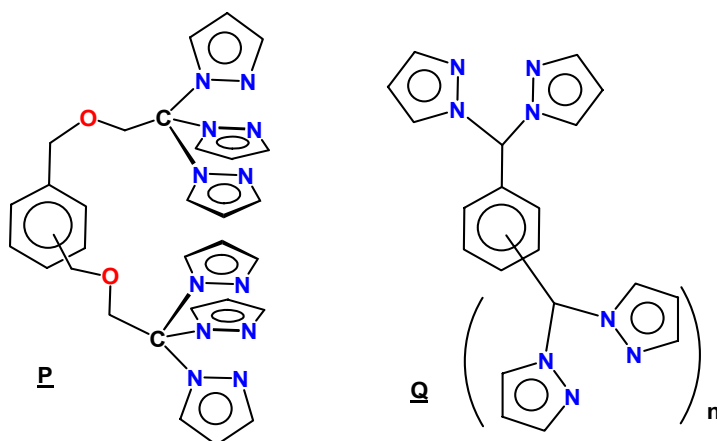


Abbildung 1.3.4 Strukturen der oligotopen Pyrazolylmethanliganden **P** und **Q** ( $n = 1$ : *meta* oder *para*,  $n = 2$ : *meta* und *para*).

Arbeiten der Gruppe Reger aus den letzten Jahren zeigen, dass sich auch mit den in Abb. 1.3.4 gezeigten, skorpionatanalogen oligotopen Pyrazolylmethanen des Typs **P** und **Q** homo- und heteronukleare Übergangsmetallkomplexe,<sup>[71, 72]</sup> supramolekulare Strukturen,<sup>[73]</sup> Koordinationspolymere<sup>[74]</sup> sowie Metallamakrozyklen<sup>[75]</sup> darstellen lassen. Es besteht daher Interesse daran, die Koordinationseigenschaften der dianionischen Poly(pyrazol-1-yl)borate **L** mit denen ihrer neutralen Analoga **P** und **Q** zu vergleichen.

## 1.4 Zielsetzung

Die erfolgreiche Synthese der dinuklearen Übergangsmetallkomplexe **N** und **O** ausgehend von einem ditopen Heteroskorpionatliganden des Typs **L** haben das Potenzial dieses Ligandensystems unter Beweis gestellt. Gleichzeitig zeigte sich jedoch, dass die *tert*Butylgruppen die Liganden anfällig gegenüber Hydrolyse machen. Deutlich stabilere ditope Heteroskorpionate sollten durch Austausch der *tert*Butylgruppen von **L** gegen sterisch weniger anspruchsvolle und gleichzeitig elektronegravere Substituenten zugänglich sein. Das erste Ziel dieser Arbeit bestand daher in der Darstellung von Bis(pyrazol-1-yl)boraten **I** (Abb. 1.4.1), die an den Positionen R<sup>1</sup> Phenyl- bzw. Pentafluorphenylsubstituenten tragen.

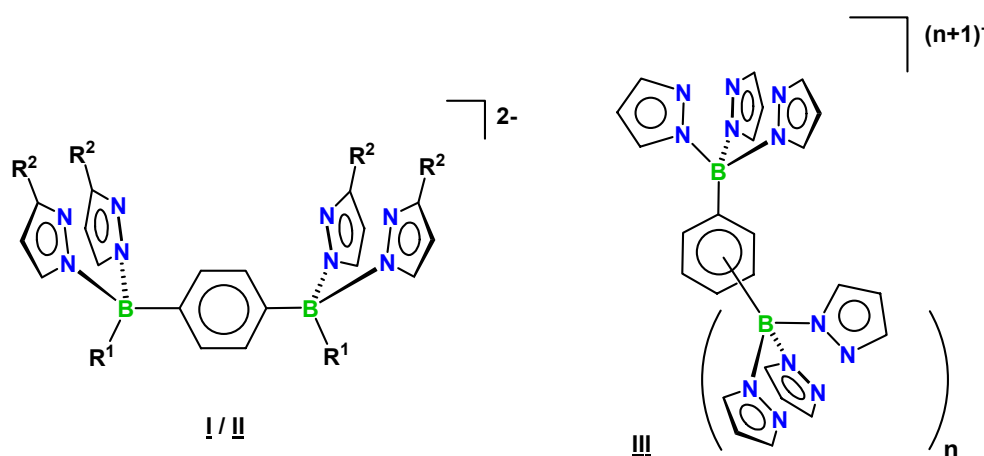


Abbildung 1.4.1 Zielliganden **I** (R<sup>1</sup> = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = H), **II** (R<sup>1</sup> = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = Ph, *t*Bu) und **III** (n = 1: *meta* oder *para*, n = 2: *meta* und *para*).

Der Pentafluorphenylsubstituent bietet darüber hinaus den Vorteil, dass die <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie als zusätzliche analytische Sonde die Strukturaufklärung des Liganden und seiner Komplexe erleichtert. Im direkten Vergleich mit dem *tert*Butylderivat **L** war anschließend durch systematische Hydrolysestudien die Stabilität von **I** zu untersuchen.

Obwohl **N** und **O** Beispiele für diskrete dinukleare Komplexe des Liganden **L** darstellen, weist dieser Ligandentypus durch die Abschirmung nur eines Koordinationshalbraumes pro Metallion die Tendenz zur Bildung von Koordinationspolymeren auf. Um sowohl diskrete dinukleare Einheiten als auch polymere Übergangsmetallkomplexe gezielt und kontrolliert darstellen zu können, lag ein weiteres Ziel der Arbeit in der Synthese von Liganden des Typs **II**, die sterisch anspruchsvolle Pyrazolylsubstituenten tragen (Abb. 1.4.1). Diese Verbindungen machen die Ausbildung von Koordinationspolymeren weniger wahrscheinlich

und sollten zudem in der Lage sein, durch kinetische Stabilisierung der gebundenen Komplexfragmente ungewöhnliche Koordinationsgeometrien zu ermöglichen.

Neben der Synthese der Ligandentypen **I** und **II** sollten im Rahmen dieser Arbeit auch di- bzw. tritope Tris(pyrazol-1-yl)borate **III** ( $n = 1, 2$ ) dargestellt werden, welche als Template für die Synthese niedrigdimensionaler Koordinationspolymere und planarer metallorganischer Netzwerkstrukturen dienen können.

Im zweiten Teil der Arbeit galt es, die Ligandensysteme **I** bis **III** bezüglich ihres Koordinationsverhaltens gegenüber Übergangsmetallionen zu untersuchen. Dabei war zu prüfen, ob die Liganden des Typs **I** durch Umsalzungen mit Manganchlorid in mit **N** (Abb. 1.3.3) vergleichbare, verbrückte dinukleare Komplexe überführbar sind oder ob durch die Modifizierung des Substituenten  $R^1$  andere Struktur motive generiert werden. Weiterhin sollten die entsprechenden Mangancarbonylkomplexe, die strukturelle Vergleiche zwischen den dargestellten Skorpionaten erlauben sollten, durch Umsetzungen mit Brommanganpentacarbonyl synthetisiert werden. Die Mangancarbonylkomplexe wurden ausgewählt, da sie gut zugänglich sein sollten<sup>[76, 77]</sup> und die NMR- bzw. IR-spektroskopische Charakterisierung der Produkte möglich ist.

Wie in Kap. 1.2 erwähnt, wurden Skorpionatkomplexe des Typs **F** (vgl. Abb. 1.2.2) als Katalysatoren in der Polymerisation von Phenylacetylen verwendet. Neben anderen ausgedehnten delokalisierten  $\pi$ -Systemen stellen Polyene ebenfalls einen Forschungsschwerpunkt in unserer Arbeitsgruppe dar. Im dritten Teil dieser Arbeit sollten daher folgende Fragestellungen bezüglich der durch Skorpionatkomplexe katalysierten Polymerisation von Phenylacetylen erörtert werden:

- (1) Zeigen dinukleare Rhodium-Cyclooctadien-Skorpionatkomplexe gegenüber ihren mononuklearen Verwandten veränderte katalytische Aktivitäten in der Polymerisation von Phenylacetylen?
- (2) Führt die Verwendung dinuklearer Komplexe zu vergleichbaren Produkten wie im Fall der mononuklearen Derivate oder sind hier durch kooperative Effekte verursachte Abweichungen in der Stereoregularität, den Polydispersitätswerten oder den Molekülmassen der Polymere zu beobachten?
- (3) Ist es möglich, mit Hilfe von Rhodium-Skorpionatkomplexen auch funktionalisierte Phenylacetylene zu polymerisieren?

Um diese Fragen beantworten zu können, sollten die mit Cyclooctadienkappen derivatisierten Rhodiumkomplexe der Ligandensysteme **I** und **II** dargestellt, strukturell charakterisiert und als Katalysatoren in der Polymerisation von Phenylacetylen eingesetzt werden.

## 2 Diskussion der Ergebnisse

### 2.1 Darstellung 1,4-phenylenverknüpfter Heteroskorpionatliganden

Abb. 2.1.1 verdeutlicht den Syntheseweg, auf dem die im Zuge dieser Arbeit eingesetzten ditopen, *para*-phenylenverknüpften Heteroskorpionatliganden  $M_2[3]$ - $M_2[7]$  dargestellt wurden.

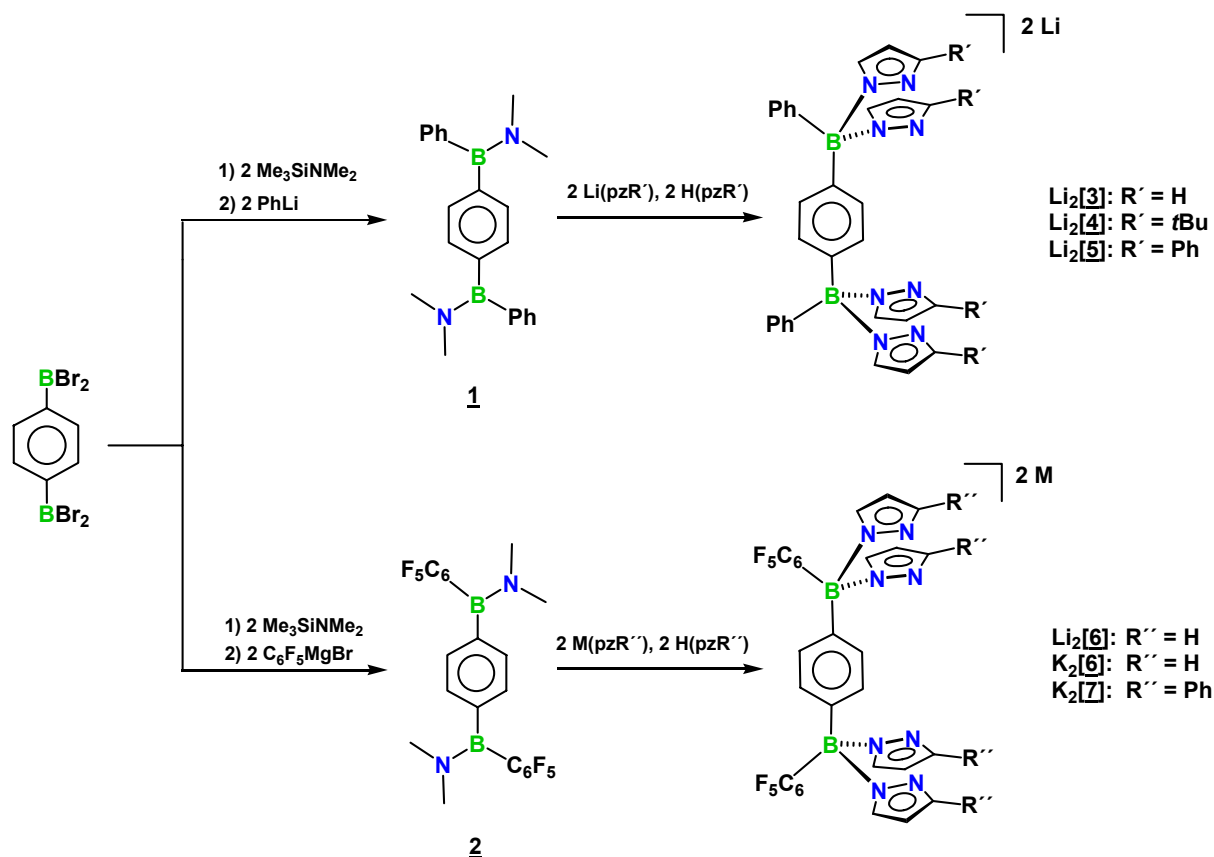


Abbildung 2.1.1 Syntheschema der *para*-phenylenverknüpften Heteroskorpionatliganden  $M_2[3]$ - $M_2[7]$ .

Versuche zur direkten Einführung der organischen Reste in 1,4-Bis(dibromoboryl)benzol führten aufgrund der hohen Reaktivitäten sowohl der Borylgruppen als auch der verwendeten metallorganischen Reagenzien Phenyllithium und Pentafluorphenylmagnesiumbromid zu Produktgemischen. Daher war es notwendig, zunächst jeweils einen Bromsubstituenten der Dibromoborylgruppen mittels (Dimethylamino)trimethylsilan gegen eine Dimethylaminoeinheit auszutauschen. Hierdurch ließ sich die Lewis-Acidität der Boryleinheiten wegen der Ausbildung partieller B-N-Doppelbindungen absenken. Da in der monoaminierten Boranspezies nur der eine verbleibende Bromsubstituent als Abgangsgruppe fungieren kann,

war von dieser Stufe aus die selektive Einführung der  $\text{C}_6\text{H}_5$ - bzw.  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Reste durch Reaktionen mit Phenyllithium- bzw. Pentafluorphenylmagnesiumbromid möglich.<sup>[78, 79]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** weisen jeweils zwei Signale im Bereich der Alkylresonanzen auf, die den Methylgruppen der Dimethylaminoeinheiten, welche durch einen erhöhten Grad an B-N-Doppelbindungscharakter<sup>[80]</sup> nicht chemisch äquivalent sind, zugeordnet werden können. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen weiterhin Singulett-Signale im Bereich der aromatischen Kernresonanzen, die auf symmetrisch substituierte Phenyleneinheiten schließen lassen. Auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzsignale ( $\delta(^{11}\text{B}) = 36.2$  für **1**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 38.3$  für **2**), die eindeutig im Bereich dreifach koordinierter Boratome<sup>[81]</sup> liegen, lassen auf eine erfolgreiche Synthese der Zielverbindungen schließen. Im Fall von **2** zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum drei Signale mit Multiplettaufspaltung ( $\delta(^{19}\text{F}) = -161.7, -155.0, -133.4$ ), die ein Integralverhältnis von 4 : 2 : 4 aufweisen und den *meta*-, *para*- und *ortho*-Positionen der zwei chemisch äquivalenten Pentafluorphenylreste zuzuordnen sind.

Durch Umkristallisation aus Toluol konnten Einkristalle von **1** und **2** erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen, die beide in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle kristallisieren (**1<sub>A/B</sub>**, **2<sub>A/B</sub>**), sind in Abb. 2.1.2 dargestellt. In beiden Fällen sind die entsprechenden Strukturparameter der beiden unabhängigen Moleküle innerhalb der Fehlergrenzen gleich, sodass hier nur die Strukturen von **1<sub>A</sub>** und **2<sub>A</sub>** diskutiert werden.

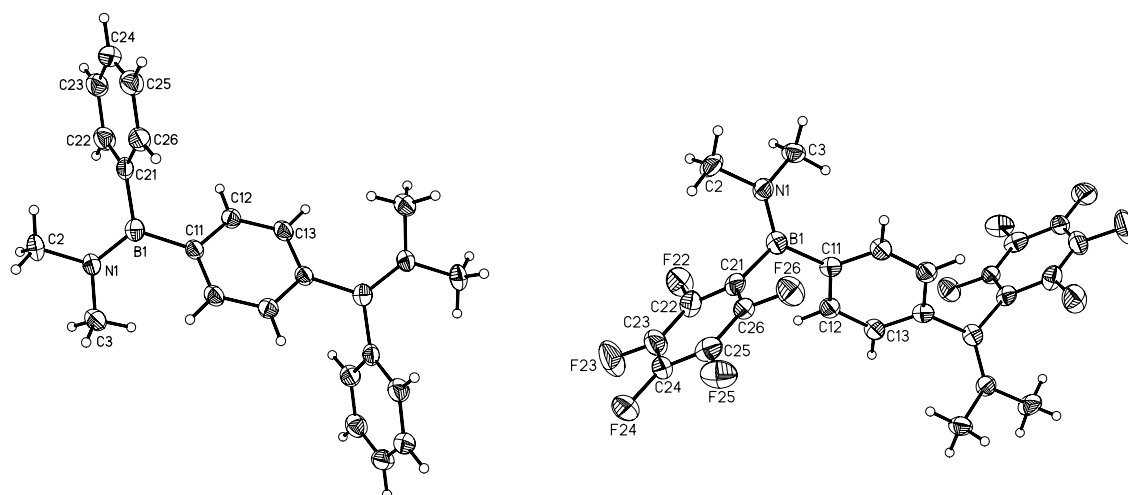


Abbildung 2.1.2 Molekülstrukturen von 1,4-[( $\text{Me}_2\text{N}$ )( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $\text{B}$ ] $_2\text{C}_6\text{H}_4$  (**1<sub>A</sub>**) und 1,4-[ $\text{Me}_2\text{N}$ ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) $\text{B}$ ] $_2\text{C}_6\text{H}_4$  (**2<sub>A</sub>**) im ORTEP-Plot; je 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Während die Bindungslängen und Bindungswinkel um die Borzentren in den zentrosymmetrischen Molekülen **1<sub>A</sub>** und **2<sub>A</sub>** sehr ähnlich sind, zeigen sich bei der Verdrillung



der Phenyl- bzw. Pentafluorphenylringe bezüglich der Phenylenen Ebenen signifikante Unterschiede. Während die Phenylringe von **1A** fast orthogonal auf der Phenylenenebene stehen (Winkel  $C_6H_4//C_6H_5 = 83.2^\circ$ ), bilden die Pentafluorphenylringe von **2A** mit dieser einen Interplanarwinkel von  $58.2^\circ$ .

Die Reaktionen der Aminoborane **1** und **2** mit Mischungen aus zwei Äquivalenten des gewählten Pyrazolderivats und ebenfalls zwei Äquivalenten des entsprechenden Alkalimetallpyrazolidsalzes lieferten die Skorpionatliganden  $M_2[\mathbf{3}]\text{--}M_2[\mathbf{7}]$  als farblose Feststoffe in guter Ausbeute. Die Syntheseroute ist prinzipiell unter Verwendung der Lithium- oder Kaliumpyrazolide durchführbar, die erhaltenen Kaliumkomplexe weisen aber generell eine schlechtere Löslichkeit auf, weshalb in den meisten Fällen, im Hinblick auf spätere Komplexierungsreaktionen, die Lithium-Skorpionate synthetisiert wurden.

Die Synthese von  $Li_2[\mathbf{3}]\text{--}Li_2[\mathbf{5}]$  erfolgte unter Inertgasatmosphäre in siedendem Toluol.<sup>[78, 82]</sup> Im Fall des pentafluorphenylsubstituierten Heteroskorpionatliganden  $Li_2[\mathbf{6}]$  führte diese Vorgehensweise allerdings zu Zersetzungsreaktionen. Bereits nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsansatzes zeigte sich bei der NMR-Kontrolle eine komplexe Mischung verschiedener nicht näher identifizierbarer Produkte. Nach weiteren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass der Ligand  $Li_2[\mathbf{6}]$  durch mehrtägiges Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur zugänglich ist.<sup>[79]</sup> Diese Methodik wurde auch bei der Synthese der Liganden  $K_2[\mathbf{6}]$  (vgl. Kap. 4.1) und  $K_2[\mathbf{7}]$ <sup>[83]</sup> angewandt, wobei hier als weitere Variation Kalium- anstatt Lithiumpyrazolid zum Einsatz kam.

Die  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $Li_2[\mathbf{3}]$ ,  $Li_2[\mathbf{4}]$  und  $Li_2[\mathbf{5}]$  zeigen Signale um etwa +2 ppm, was das Vorliegen vierfach koordinierter Boratzentren belegt.<sup>[81]</sup> Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Verbindung  $Li_2[\mathbf{3}]\text{--}Li_2[\mathbf{5}]$  liefern weitgehend ähnliche Resonanzlagen, weshalb im Folgenden nur die charakteristischen Unterschiede diskutiert werden sollen.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $Li_2[\mathbf{3}]$  beobachtet man drei Multipletts für die Protonen aller vier Pyrazolylgruppen. Die an den 4-Positionen befindlichen Protonen kommen hierbei gegenüber den Signalen der Protonen an den Positionen 3 bzw. 5 deutlich hochfeldverschoben zur Resonanz. Im Fall der Verbindungen  $Li_2[\mathbf{4}]$  und  $Li_2[\mathbf{5}]$  sind für die Pyrazolylringe aufgrund der Substitution an Position 3 nur zwei Protonenresonanzen zu beobachten, die als Dubletts mit charakteristischen Kopplungskonstanten von etwa 2 Hz aufspalten. Die Protonen der zentralen Phenyleneneinheiten führen in allen drei Verbindungen zu Singulettresonanzen. Im Fall des *tert*Butyl-substituierten Liganden  $Li_2[\mathbf{4}]$  sind die beiden Alkylgruppen als Singulettsignal bei  $\delta(^1H) = 1.30$  zu beobachten. Während die Phenylsubstituenten der Pyrazolylringe von  $Li_2[\mathbf{5}]$  drei gut aufgelöste Signale für die *ortho*-,

*meta*- und *para*-ständigen Protonen aufweisen, fallen bei den borständigen Phenylgruppen von Li<sub>2</sub>[**3**]-Li<sub>2</sub>[**5**] jeweils die Signale der *meta*- und *para*-ständigen Protonen zu einem Multiplett zusammen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stehen im Einklang mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und werden daher hier nicht gesondert diskutiert.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen Li<sub>2</sub>[**3**]-Li<sub>2</sub>[**5**] sind in Tab. 2.1.1 zusammengefasst.

$\delta(^1\text{H})$	pz-4	pz-3/5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5-o</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5-m/p</sub>
Li <sub>2</sub> [ <b>3</b> ]	6.06	7.40, 7.52	6.82	6.56-6.58	6.95-7.00
Li <sub>2</sub> [ <b>4</b> ]	5.94	7.39	6.87	6.76-6.79	7.07-7.13
Li <sub>2</sub> [ <b>5</b> ]	6.37	7.57	6.97	6.79-6.82	7.02-7.10

Tabelle 2.1.1 Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen Li<sub>2</sub>[**3**]-Li<sub>2</sub>[**5**].

Die Kernresonanzspektren der pentafluorphenylsubstituierten Skorpionate M<sub>2</sub>[**6**]-M<sub>2</sub>[**7**] entsprechen bezüglich ihrer Signallagen weitgehend den Spektren der Verbindungen Li<sub>2</sub>[**3**]-Li<sub>2</sub>[**5**]. In den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren sind in allen drei Fällen Signale um 0 ppm zu beobachten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Derivate sind im Vergleich zu den Spektren der oben diskutierten Verbindungen leichter interpretierbar, da nur die Resonanzen der Pyrazolylgruppen sowie die Singulettsignale der zentralen Phenyleneinheiten zu sehen sind. Als weiteres wichtiges analytisches Hilfsmittel zur Strukturaufklärung wurden <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Verbindungen aufgenommen. Es zeigen sich für Li<sub>2</sub>[**6**], K<sub>2</sub>[**6**] und K<sub>2</sub>[**7**] große Gemeinsamkeiten in den Signallagen und Multiplizitäten. Man beobachtet jeweils drei Signale mit Multipliettaufspaltung für die chemisch äquivalenten *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome der Pentafluorphenylringe.

Die wichtigsten NMR-Resonanzen der Verbindungen Li<sub>2</sub>[**6**], K<sub>2</sub>[**6**] und K<sub>2</sub>[**7**] sind in Tab. 2.1.2 gezeigt.

$\delta(^1\text{H})$	pz-4	pz-3/5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\delta(^{19}\text{F})$	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
Li <sub>2</sub> [ <b>6</b> ]	6.06	7.46, 7.52	7.19	Li <sub>2</sub> [ <b>6</b> ]	-167.9, -163.3, -135.8
K <sub>2</sub> [ <b>6</b> ]	6.07	7.36, 7.47	7.36	K <sub>2</sub> [ <b>6</b> ]	-167.2, -162.8, -133.4
K <sub>2</sub> [ <b>7</b> ]	6.39	7.74	7.40	K <sub>2</sub> [ <b>7</b> ]	-163.5, -157.3, -131.5

Tabelle 2.1.2 Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen M<sub>2</sub>[**6**]-M<sub>2</sub>[**7**].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die genannten NMR-spektroskopischen Daten von Li<sub>2</sub>[**6**], K<sub>2</sub>[**6**] und K<sub>2</sub>[**7**] im Einklang mit den in Abb. 2.1.1 dargestellten hochsymmetrischen Molekülstrukturen stehen.

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine mit zwei Äquivalenten [12]Krone-4 versetzte, gesättigte Lösung von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{3}}]$  in THF konnten Einkristalle des in Abb. 2.1.3 im ORTEP-Plot gezeigten Kronenetheraddukts  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$  gewonnen werden.

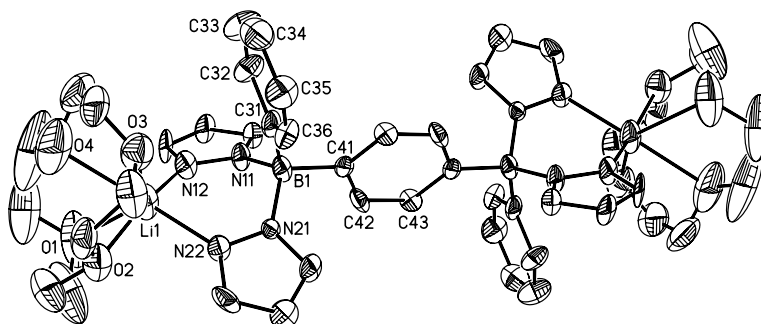


Abbildung 2.1.3 Molekülstruktur von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen in der Elementarzelle in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Jedes der Lithiumionen des inversionssymmetrischen Heteroskorpionats wird durch zwei Pyrazolylgruppen einer Bis(pyrazol-1-yl)borateinheit ( $\text{Li}(1)\text{-N}(12) = 2.089(18) \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}(1)\text{-N}(22) = 2.087(16) \text{ \AA}$ ) sowie von einem Kronenethermolekül koordiniert. Die B-N-Bindungslängen betragen  $1.607(8) \text{ \AA}$  ( $\text{B}(1)\text{-N}(11)$ ) und  $1.554(11) \text{ \AA}$  ( $\text{B}(1)\text{-N}(21)$ ). Die von der Phenylenbrücke aufgespannte Ebene fällt annähernd mit der Winkelhalbierenden des N-B-N-Winkels ( $107.9(6)^\circ$ ) zusammen. Die durch die Phenylringe definierten Ebenen stehen nahezu orthogonal auf der Phenylenebene (Interplanarwinkel  $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5 = 81.2^\circ$ ).

Ein Vergleich der Strukturparameter von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}]^{[70]}$  zeigt in den wesentlichen Bindungslängen und -winkeln große Übereinstimmungen. Daher dürften vornehmlich die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten für auftretende Abweichungen im chemischen Verhalten der beiden Liganden verantwortlich sein.

Während die Charakterisierung von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$  mittels Elementaranalyse ohne Probleme möglich war, stimmten die elementaranalytischen Daten der Verbindung  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{4}}]$  nicht mit den erwarteten Werten überein. Eine Untersuchung mittels Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) zeigte, dass die aus Einkristallen bestehende Probe erhebliche Anteile an Bromid- und Chloridsalzen enthielt.<sup>[82]</sup> Durch TXRF-Untersuchungen der Edukte stellte sich heraus, dass die Chlorid-Verunreinigungen über die verwendete käufliche Phenyllithium-Lösung (in Dibutylether) in das Aminoboran **1** eingetragen worden

sein müssen. Im Folgenden wurden Anstrengungen unternommen, die Halogenidverunreinigungen durch Extraktion des Rohprodukts **1** in unpolare Solventien wie Hexan oder Benzol abzutrennen. TXRF-Analysen der Extrakte belegen allerdings, dass durch dieses Verfahren keine quantitative Abtrennung der Salze möglich ist. Diese Erkenntnisse lassen annehmen, dass **1** durch die Lewis-aziden Borzentren und die ihnen benachbarten Lewis-basischen Stickstoffatome als Löslichkeitsvermittler gegenüber Lithiumhalogeniden wirkt, wodurch diese später auch in Proben des Skorpionatliganden  $\text{Li}_2[\mathbf{4}]$  präsent sind. Die Anwesenheit von Lithiumchlorid während der Kristallisation von  $\text{Li}_2[\mathbf{4}]$  führt trotz Zugabe von [12]Krone-4 zur Ausbildung des in Abb. 2.1.4 dargestellten dinuklearen Skorpionatkomplexes  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}] \times \text{Li}([\mathbf{12}]\text{Krone-4})(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})$ .

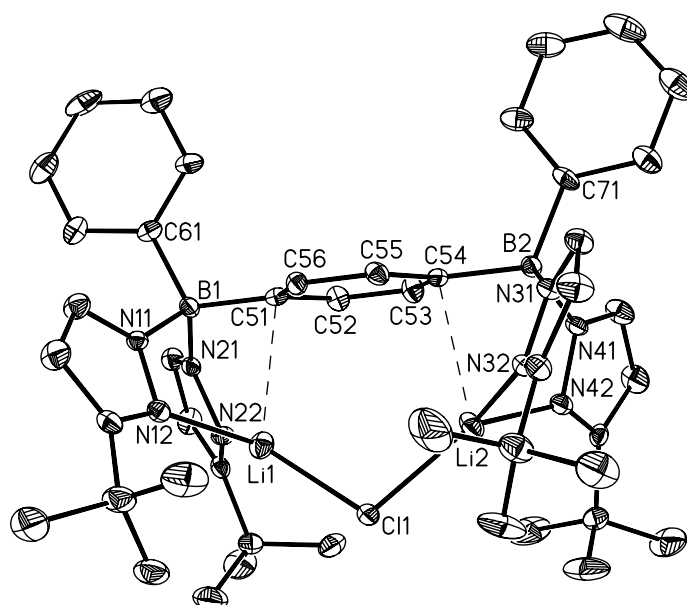


Abbildung 2.1.4 Molekülstruktur von  $[\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}]]^-$  im ORTEP-Plot; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das Fragment  $\text{Li}([\mathbf{12}]\text{Krone-4})(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})$  sind der Übersicht halber weggelassen.

Die durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine mit zwei Äquivalenten Kronenether versetzte THF-Lösung von  $\text{Li}_2[\mathbf{4}]$  gewonnenen Kristalle der Formel  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}] \times \text{Li}([\mathbf{12}]\text{Krone-4})(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})$  besitzen die triklin Raumgruppe *P*-1 (zwei Moleküle in der Elementarzelle). Die Ladung des anionischen Komplexes  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}]$  wird mittels eines durch Kronenether, THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  komplexierten Lithiumions ausgeglichen. Die zwei Skorpionat-gebundenen Lithiumionen werden durch ein Chloridion verbrückt ( $\text{Cl}(1)\text{-Li}(1) = 2.304(10) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}(1)\text{-Li}(2) = 2.321(8) \text{ \AA}$ ), wobei sich ein Li-Cl-Li-Winkel von  $108.4(3)^\circ$  ausbildet. Der Abstand zwischen den beiden Metallionen beträgt  $3.75(1) \text{ \AA}$ . Zusätzliche kurze Kontakte zu den *ipso*-

Kohlenstoffatomen der zentralen Phenyleneinheit ( $\text{Li}(1)\cdots\text{C}(51) = 2.620(10) \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}(2)\cdots\text{C}(54) = 2.668(10) \text{ \AA}$ ) vervollständigen die trigonal-pyramidalen Koordinationssphären der Lithiumionen.

Aus Kristallisationsansätzen von  $\text{Li}_2[\underline{4}]$  wurden wiederholt auch Kristalle von  $\text{Li}([\underline{12}]\text{Krone-4})\text{Br}^{[84]}$  gewonnen. Werden sowohl die Verbindung  $\text{Li}_2\text{Cl}[\underline{4}]\times\text{Li}([\underline{12}]\text{Krone-4})(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})$  als auch  $\text{Li}([\underline{12}]\text{Krone-4})\text{Br}$  im Verhältnis 1:1 in die Auswertung der Elementaranalyse mit einbezogen, so stimmen die experimentellen Daten mit den berechneten Werten überein, was auf das gleichzeitige Vorliegen beider Spezies in der Kristallmasse hindeutet.

Das überbrückte Strukturmotiv  $[\text{Li}_2\text{Cl}[\underline{4}]]^-$ , das sich auch bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Kronenether ausbildet, lässt mögliche Anwendungen solcher Systeme im Bereich der Anionenerkennung interessant erscheinen.

Im Gegensatz zu  $\text{Li}_2[\underline{4}]$  tendiert das Phenylpyrazolyl-basierte System  $\text{Li}_2[\underline{5}]$  nicht dazu, Halogenidionen in seine Festkörperstruktur einzubauen. Obwohl die oben beschriebenen Halogenidverunreinigungen auch in diesem Fall in der Reaktionslösung anwesend sein dürften, kristallisiert aus einer mit Kronenether versetzten  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Lösung von  $\text{Li}_2[\underline{5}]$  das in Abb. 2.1.5 dargestellte, durch vier THF-Moleküle koordinierte Addukt  $\text{Li}_2(\text{THF})_4[\underline{5}]$  aus.

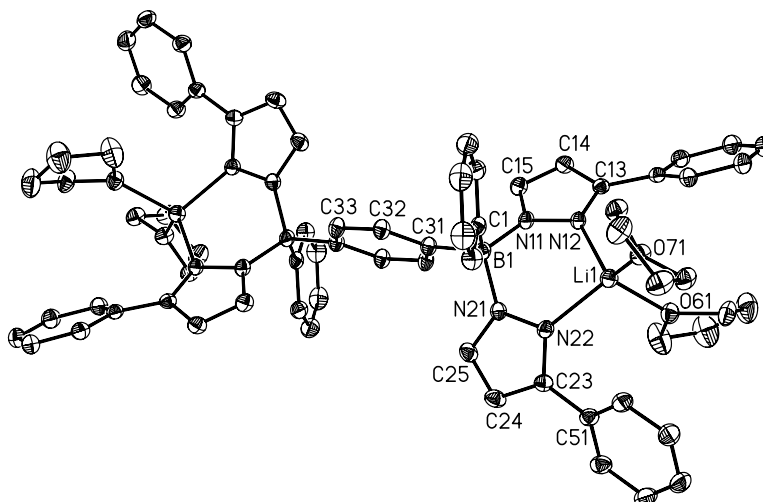


Abbildung 2.1.5 Molekülstruktur von  $\text{Li}_2(\text{THF})_4[\underline{5}]$  im ORTEP-Plot; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Tatsache, dass hier trotz Anwesenheit von  $[\underline{12}]\text{Krone-4}$  keine Kronenetheraddukte gebildet werden, lässt sich auf die sterische Abschirmung der Lithiumionen durch die an den Pyrazolytringen befindlichen Phenylgruppen zurückführen (das mit unsubstituierten

Pyrazolylresten funktionalisierte Skorpionat  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{3}}]$  (Abb. 2.1.3) kristallisiert im Vergleich dazu als Kronenetherat).  $\text{Li}_2(\text{THF})_4[\underline{\mathbf{5}}]$  besitzt die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (zwei zentrosymmetrische Moleküle in der Elementarzelle). Jedes Lithiumion ist von einer Bis(pyrazol-1-yl)borateinheit ( $\text{Li}(1)-\text{N}(12) = 2.053(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}(1)-\text{N}(22) = 2.048(3) \text{ \AA}$ ) und von zwei THF-Molekülen ( $\text{Li}(1)-\text{O}(61) = 1.976(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}(1)-\text{O}(71) = 1.974(3) \text{ \AA}$ ) koordiniert. Der  $\text{N}(12)-\text{Li}(1)-\text{N}(22)$ -Winkel beträgt  $96.3(1)^\circ$ . Die von der Phenylenbrücke gebildete Ebene teilt den  $\text{N}(11)-\text{B}(1)-\text{N}(21)$ -Winkel von  $109.0(1)^\circ$  annähernd in zwei Hälften und steht gleichzeitig zu den durch die Phenylsubstituenten verlaufenden Ebenen orthogonal (Interplanarwinkel  $\text{C}_6\text{H}_4//\text{C}_6\text{H}_5 = 79.9^\circ$ ). Aufgrund der gestreckten Konformation des Moleküls ergibt sich ein  $\text{Li}\cdots\text{Li}$ -Abstand von  $12.68(1) \text{ \AA}$ .

Durch ähnliches Vorgehen wie im Fall der Verbindung  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{3}}]$  konnten auch Kristalle des  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Derivats  $\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{6}}]$  (Abb. 2.1.6 a) gezüchtet werden.

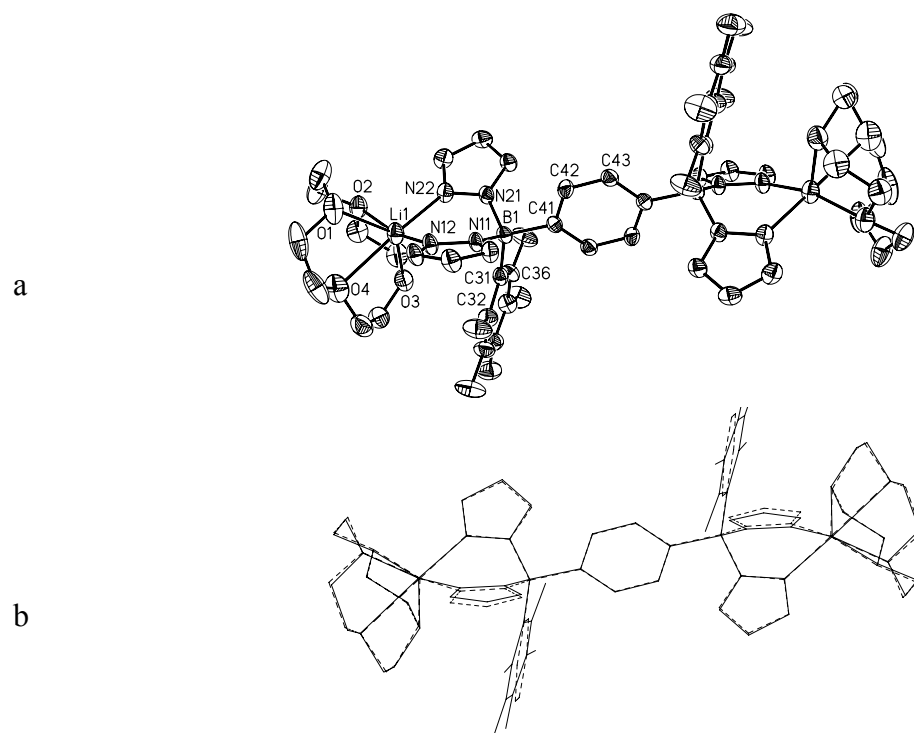


Abbildung 2.1.6 Molekülstruktur von  $\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{6}}]$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen (a). Überlagerung der Molekülgerüste von  $\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$  (---) und  $\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{6}}]$  (—). (b)

$\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{6}}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Beide Lithiumionen werden jeweils durch eine Kronenethereinheit und

zwei Pyrazolylgruppen koordiniert, wobei sich ein N-Li-N-Winkel von  $87.6(2)^\circ$  ausbildet. Abb. 2.1.6 b zeigt eine Überlagerung der Molekülstrukturen von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{3}}]$  (gestrichelte Linien) und  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{6}}]$  (durchgezogene Linien). Die Festkörperstruktur von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{6}}]$  zeigt insgesamt sowohl strukturell als auch konformationell große Übereinstimmungen mit der Struktur von  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{3}}]$ . Die B(1)-C(31)-Bindung zwischen dem Borzentrum und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Pentafluorphenylsubstituenten ist jedoch mit  $1.659(4) \text{ \AA}$  deutlich länger als die entsprechende Bindung im Phenyl-Derivat  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{3}}]$  ( $1.613(14) \text{ \AA}$ ). Dies könnte durch die deutlich stärkere Gruppenelektro negativität der Pentafluorphenyleinheit hervorgerufen werden.

Vergleiche der Molekülstruktur von  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{para}]$  mit den Strukturen der Verbindungen  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{3}}]$  und  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{\text{6}}]$  lassen erkennen, dass auch der Austausch der *tert*Butylgruppen gegen die Phenyl- bzw. Pentafluorphenylreste keine ausgeprägten Konsequenzen für die Geometrien der ditopen Heteroskorpionatliganden hat.

## 2.2 Darstellung 1,3-phenylenverknüpfter Heteroskorpionatliganden

Die Darstellung *meta*-phenylenverknüpfter Heteroskorpionate sollte prinzipiell analog zu den *para*-verknüpften Derivaten (vgl. Abb. 2.1.1) auf dem in Abb. 2.2.1 gezeigten Syntheseweg a) möglich sein.

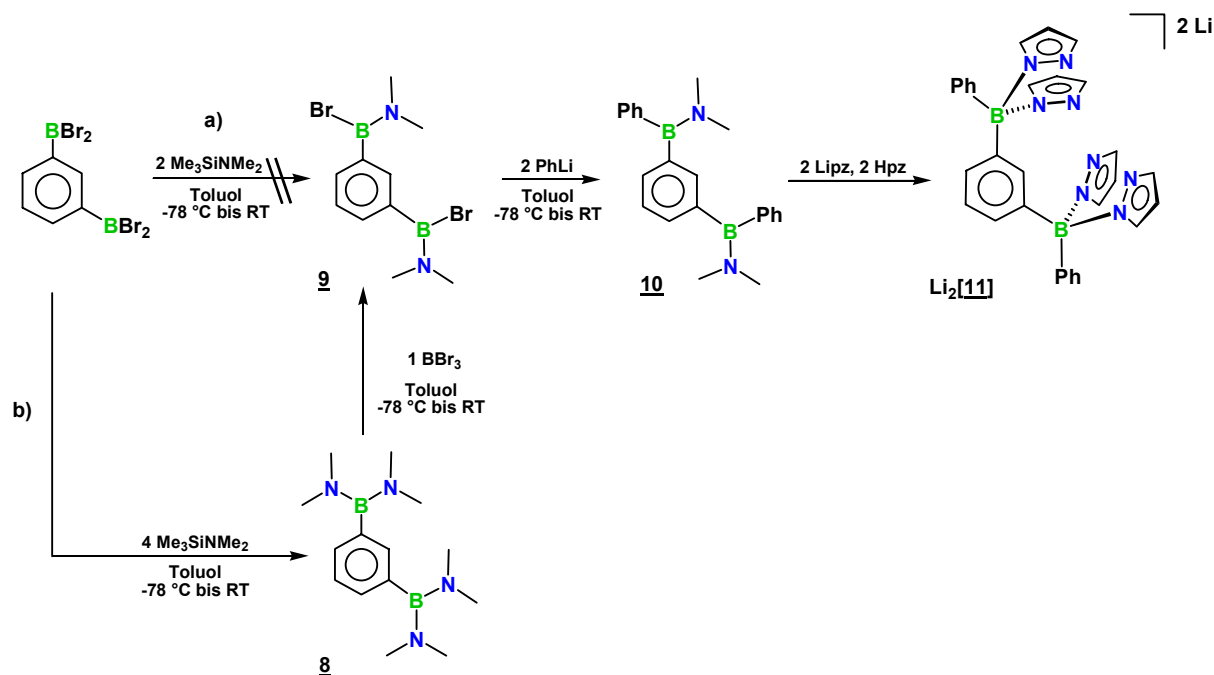


Abbildung 2.2.1 Syntheschema des *meta*-phenylenverknüpften Heteroskorpionatliganden  $\text{Li}_2[\mathbf{11}]$ .

Bei der Durchführung des ersten Reaktionsschrittes zeigte sich allerdings, dass die Monoaminierung von 1,3-Bis(dibromboryl)benzol mittels (Dimethylamino)trimethylsilan nicht selektiv möglich war. Die Reaktion lieferte ein Gemisch aus **9** und nicht eindeutig identifizierbaren Nebenprodukten, die durch gängige Aufreinigungsverfahren nicht abgetrennt werden konnten. Aufgrund dieser Ergebnisse musste ein alternativer Syntheseweg zu **9** erschlossen werden. Hierzu wurde 1,3-Bis(dibromboryl)benzol mittels vier Äquivalenten (Dimethylamino)trimethylsilan vollständig aminiert. Die erhaltene Verbindung **8** wurde im Anschluss mit einem Äquivalent Tribromboran zum monoaminierten Produkt **9** umgesetzt.<sup>1</sup> Der folgende selektive Austausch der Bromatome von **9** durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Phenyllithium liefert das gewünschte phenylsubstituierte Boran **10**.<sup>[78]</sup>

Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **10** zeigen in Analogie zu den *para*-diborylierten Derivaten **1** und **2** jeweils zwei, auf gehinderte Rotation der B-N-Bindungen hindeutende,

<sup>1</sup> Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{BBr}_3$  führte ebenfalls zu nicht abtrennbaren Nebenprodukten.



Signale für die Methylgruppen der Dimethylaminoeinheiten ( $\delta(^1\text{H}) = 2.64, 2.68$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.6, 41.6^2$ ). Im Protonenspektrum überlagern die Signale der Phenylenbrücke größtenteils die Signalen der borständigen Phenylgruppen, sodass hier nur zwei breite Multipllettstrukturen zu beobachten sind ( $\delta(^1\text{H}) = 7.16\text{--}7.31, 7.39\text{--}7.47$ ). Lediglich das Signal des Protons an Position 2 der Phenyleneinheit ist durch die entschirmende Wirkung der beiden Boranzentren in *ortho*-Position als ein zu tieferem Feld verschobenes Singulettsignal zu beobachten ( $\delta(^1\text{H}) = 2.67$ ). Das Integralverhältnis zwischen den erwähnten Multipllettstrukturen und den Signalen der Dimethylaminoeinheiten, die charakteristische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = 41.6$  und das im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur stehende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lassen auf eine erfolgreiche Synthese von **10** schließen.

In Analogie zur Darstellung von  $\text{M}_2[\mathbf{3}]\text{--}\text{M}_2[\mathbf{7}]$  ist der Skorpionatligand  $\text{Li}_2[\mathbf{11}]$  durch Reaktion von **10** mit einem Gemisch aus Pyrazol und Lithiumpyrazolid zugänglich.<sup>[78]</sup>

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Pyrazolyl- und Phenylgruppen von  $\text{Li}_2[\mathbf{11}]$  stimmen mit den im Fall des *para*-Derivats  $\text{Li}_2[\mathbf{3}]$  beobachteten Signalen sehr gut überein und werden daher hier nicht diskutiert. Während das Proton an Position 2 der Phenylenbrücke als Multipllettsignal bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.31$  zur Resonanz kommt, wird für die Protonen an den chemisch äquivalenten Positionen 4 und 6 ein Dublett von Dubletts mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.3 Hz und einer  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.4 Hz erhalten ( $\delta(^1\text{H}) = 6.50$ ). Das Proton in Position 5 liefert ein Triplet bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.80$  ( $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz). Während das Signal des C-2 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine starke Tieffeldverschiebung aufweist ( $\delta(^{13}\text{C}) = 142.4$ ), kommen die  $^{13}\text{C}$ -Kerne an den Positionen 4 und 6 bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 133.7$  zur Resonanz. Das Signal des C-5 wird bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 126.1$  beobachtet.

Da sich im Verlauf dieser Arbeit herausstellte, dass die *para*-phenylenverknüpften Heteroskorpionate nicht nur gut geeignet sind, die in der Zielsetzung der Arbeit (Kap. 1.4) beschriebenen Struktur motive auszubilden, sondern auch einen im Vergleich mit den *meta*-verknüpften Derivaten unkomplizierteren synthetischen Zugang sowie eine höhere Neigung zur Kristallisation aufweisen, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren *meta*-phenylenverknüpften Heteroskorpionate dargestellt.

<sup>2</sup> Die chemischen Verschiebungen der beiden Resonanzsignale sind im Rahmen der Rundungsintervalle gleich.

### 2.3 Hydrolysestudien an 1,4-phenylenverknüpften Skorpionatliganden

Die Stabilität von Skorpionatliganden gegenüber Feuchtigkeit ist ein wichtiger Punkt im Hinblick auf deren möglichst vielseitige Anwendung. Ein plausibler Hydrolysemechanismus wurde von Maccioni *et al.* vorgeschlagen<sup>[85]</sup> und ist in Abb. 2.3.1 dargestellt.

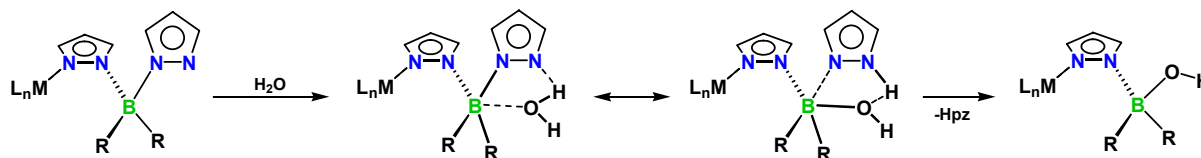


Abbildung 2.3.1 Von Maccioni vorgeschlagener Hydrolysemechanismus bei Skorpionatliganden.

Durch den Angriff eines Wassermoleküls auf das Boration kommt es in einer  $S_N2$ -artigen Reaktion zum Austausch einer Pyrazolyleinheit gegen einen Hydroxyrest. Die Beobachtung, dass  $\eta^2$ -koordinierende Tris(pyrazol-1-yl)borate weitaus hydrolyseempfindlicher sind als entsprechend  $\eta^3$ -koordinierende Derivate, stützt diesen Mechanismus, da in der postulierten Reaktionsfolge die Ausbildung von H-Brücken zwischen einem nicht koordinierenden Pyrazolylsubstituenten und Wasser eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[86]</sup>

Ein weiterer denkbarer Zersetzungsmechanismus könnte über die in Abb. 2.3.2 dargestellten Zwischenstufen ablaufen. Hier wird von einer initialen Koordination des Wassers an das Metallzentrum des Skorpionatkomplexes ausgegangen, wodurch die OH-Einheit in räumliche Nähe zum Pyrazolylrest gebracht und unter Protonentransfer substituiert wird.

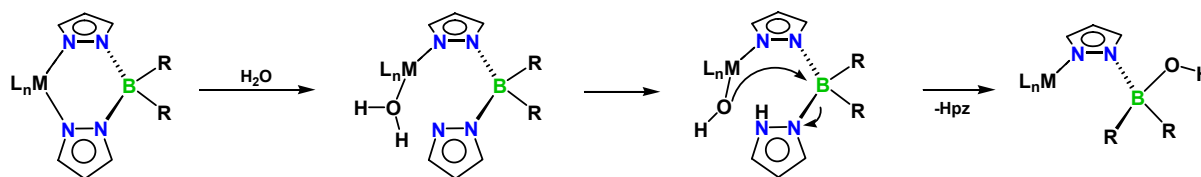


Abbildung 2.3.2 Alternativer Hydrolysemechanismus der Skorpionatliganden.

Für einen  $S_N1$ -artigen Verlauf dieser Substitution ist zu erwarten, dass die trigonal-planare Zwischenstufe durch elektronegative Reste destabilisiert wird, wodurch in diesem Fall hydrolytische Spaltungen durch elektronenschiebende Substituenten R gefördert werden sollten.

Vergleichende Hydrolysestudien an  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{3}}]$ ,  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{6}}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  sollten Hinweise auf deren relative Stabilitäten geben. Dazu wurden jeweils 30 mg des entsprechenden Liganden in 5 ml THF gelöst und unter Luftkontakt gerührt. Nach 30 min, nach 12 h sowie nach 36 h wurden Proben von je 1 ml Volumen entnommen und in  $d^8$ -THF NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>3</sup> Die Ergebnisse der Untersuchungen an Verbindung  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  sind in Abb. 2.3.3 zusammengefasst.

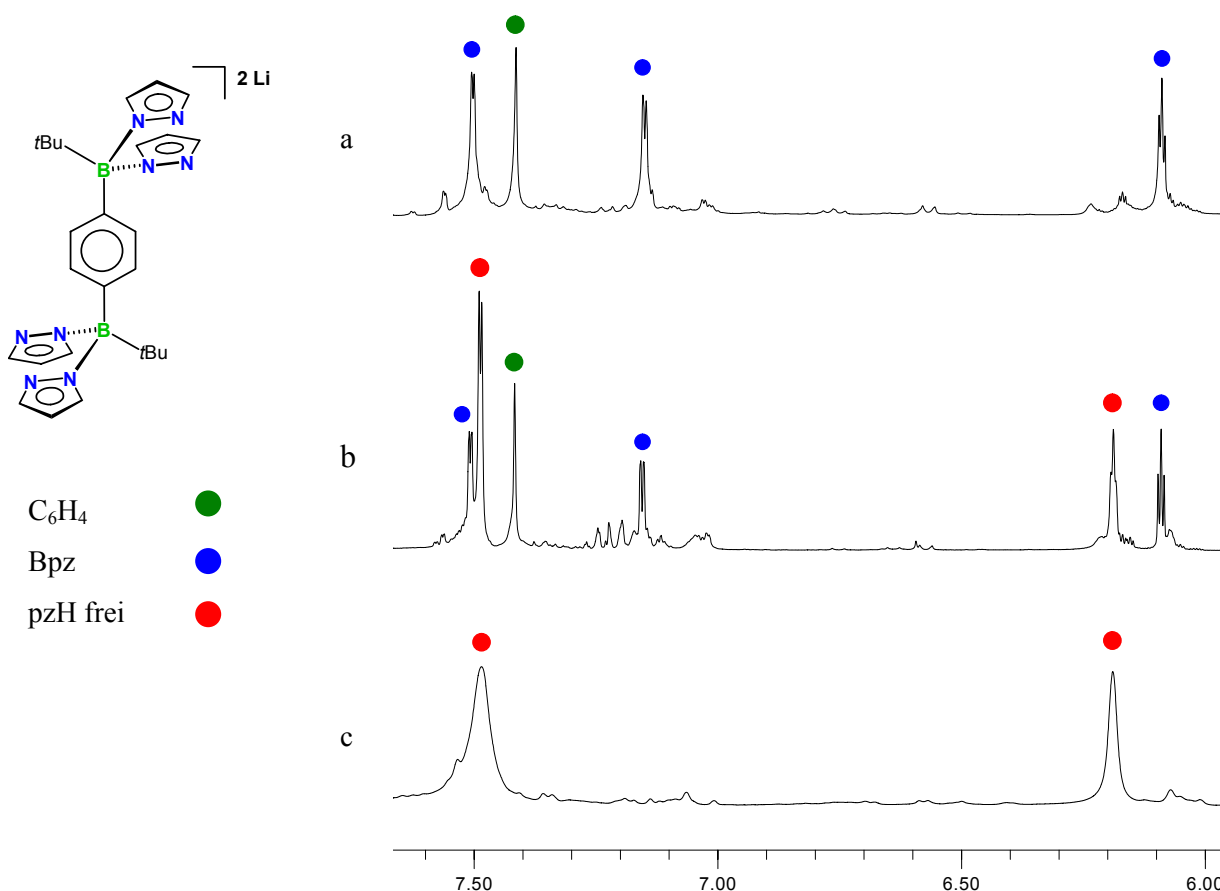


Abbildung 2.3.3 Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  vor dem Luftkontakt (a), nach 30 min (b) und nach 12 h (c).

Schon in dem nach 30 Minuten aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2.3.3 b) sind deutliche Unterschiede zu dem im Vorfeld unter Inertbedingungen gemessenen Spektrum des Liganden (Abb. 2.3.3 a) sichtbar. Neben den Signalen von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  beobachtet man bereits ausgeprägte Resonanzen freien Pyrazols. In den Spektren zeigen sich keine weiteren Signale von Abbauprodukten des Liganden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die teilhydrolysierte Probe nach Entfernen des THF nicht mehr vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Das nach 12 Stunden aufgenommene Spektrum (Abb. 2.3.3 c) zeigt nur noch

<sup>3</sup> Ab dem Zeitpunkt der Probenentnahme erfolgte die Handhabung unter Inertgas.

die Signale freien Pyrazols. Demnach hat sich  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{para}]$  in diesem Zeitraum vollständig zersetzt.

Im Vergleich zu  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{para}]$  weist  $\text{Li}_2[\underline{\text{3}}]$  in den Hydrolyseexperimenten ein deutlich anderes Verhalten auf. Die nach 30 min und 12 h Luftkontakt aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abb. 2.3.4 a und 2.3.4 b) zeigen keinerlei Unterschiede zum Spektrum des Liganden vor dem Luftkontakt (dieses ist deshalb in Abb. 2.3.4 nicht aufgeführt).

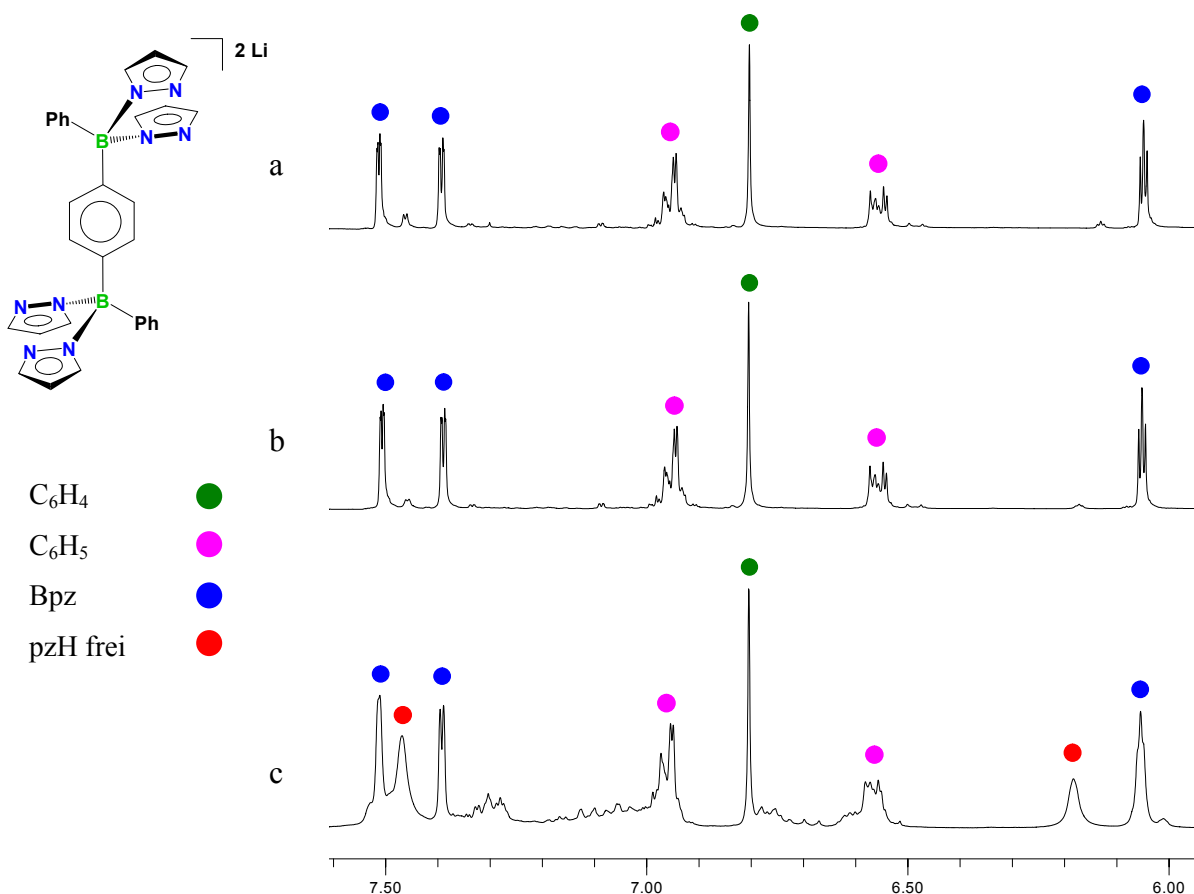


Abbildung 2.3.4 Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Li}_2[\underline{\text{3}}]$  nach 30 min Luftkontakt (a), nach 12 h (b) und nach 36 h (c).

Erst in dem nach 36 h aufgenommenen Spektrum zeigen sich Zersetzungserscheinungen in Form der Signale freien Pyrazols.

Die Stabilität des Liganden  $\text{Li}_2[\underline{\text{6}}]$  gegen Hydrolyse liegt zwischen der von  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{para}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{\text{3}}]$ . Erste Zersetzungserscheinungen in Form der Signale freier Pyrazolylgruppen sind in diesem Fall in dem nach 12 Stunden aufgenommenen Spektrum (Abb. 2.3.5 b) zu beobachten. Nach 36 Stunden unter Luftkontakt sind keine zu  $\text{Li}_2[\underline{\text{6}}]$  gehörigen Signale mehr zu erkennen, was wiederum auf die vollständige Zersetzung des Ligandengerüsts schließen lässt.

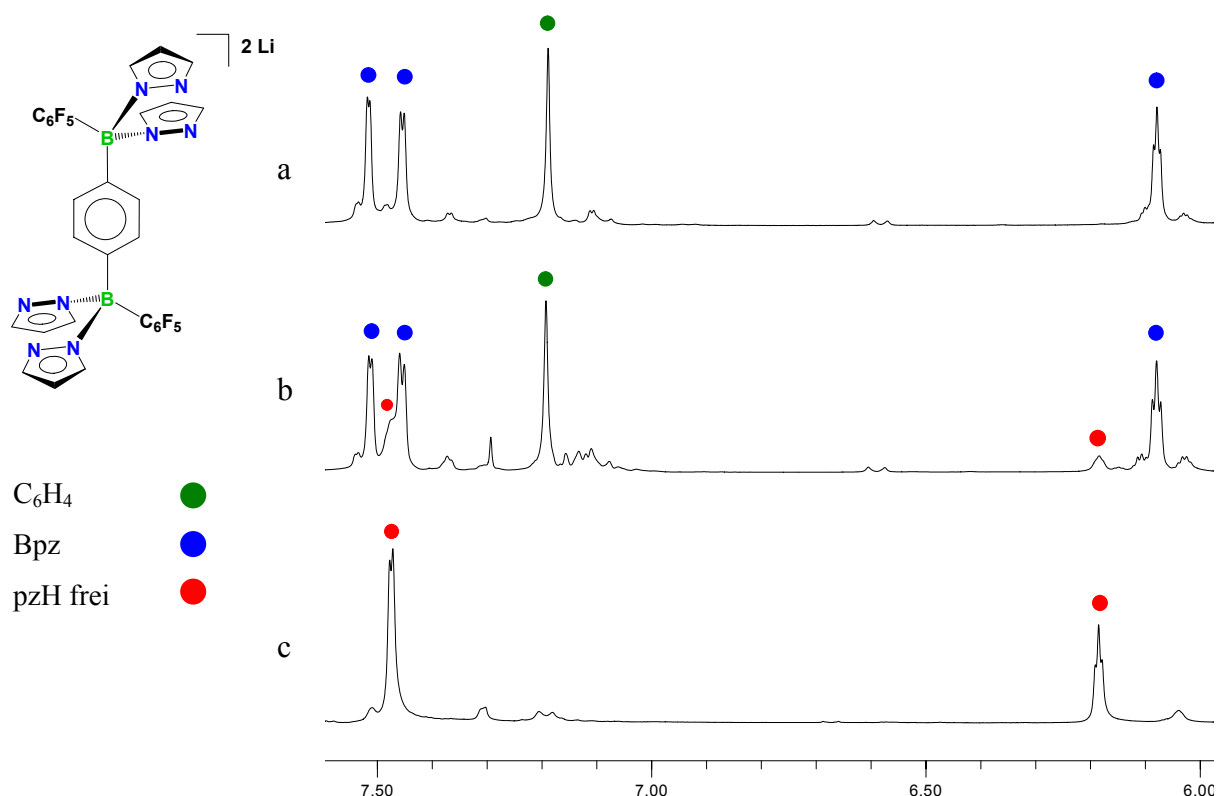


Abbildung 2.3.5 Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Li<sub>2</sub>[**6**] nach 30 min Luftkontakt (a), nach 12 h (b) und nach 36 h (c).

Zusammenfassend zeigt sich für die arylsubstituierten Liganden Li<sub>2</sub>[**3**] und Li<sub>2</sub>[**6**] im Vergleich zum alkylsubstituierten System Li<sub>2</sub>[**L<sub>para</sub>**] eine weitaus geringere Hydrolyseneigung. Die Tatsache, dass der Ligand Li<sub>2</sub>[**3**] eine höhere Stabilität gegenüber Wasser aufweist als Li<sub>2</sub>[**6**], zeigt, dass die Auswirkungen der elektronischen Substituenteneffekte subtiler sind als ursprünglich angenommen.

Am Beispiel des Liganden **M** (vgl. Abb. 1.3.4) konnte gezeigt werden, dass der hydrolytische Abbau von Skorpionatliganden auch auf einer partiell hydrolysierten Zwischenstufe aufgehalten werden kann. Li<sub>2</sub>[**M**] kristallisierte in guten Ausbeuten aus einer Lösung des Liganden Li<sub>2</sub>[**L<sub>meta</sub>**] aus, die *ohne* Rühren an der Luft gelagert wurde.

Um die Zugänglichkeit vergleichbarer teilhydrolysierter Produkte der Liganden Li<sub>2</sub>[**3**], Li<sub>2</sub>[**6**] und Li<sub>2</sub>[**L<sub>para</sub>**] zu untersuchen, wurden Lösungen dieser Skorpionate in der gleichen Art und Weise wie im Fall der Synthese von Li<sub>2</sub>[**M**] in Luftkontakt gebracht. Hierbei konnte in keinem der drei Fälle ein zu Li<sub>2</sub>[**M**] analoges Produkt kristallisiert werden. Im Falle von Li<sub>2</sub>[**L<sub>para</sub>**] war es aber möglich, ein teilhydrolysiertes Produkt *in situ* zu erzeugen und zu einem Übergangsmetallkomplex umzusetzen. Für die Beschreibung dieser Reaktionen sei auf Kap. 2.9 verwiesen.

## 2.4 Darstellung phenylenverknüpfter Homoskorpionatliganden

Abb. 2.4.1 zeigt die im Zuge der vorliegenden Arbeit angewandte Syntheseroute zu oligotopen phenylenverknüpften Homoskorpionatliganden, die in Analogie zu der bei den Bis(pyrazol-1-yl)boraten genutzten Methode auf Umaminierungsreaktionen basiert.<sup>[78]</sup>

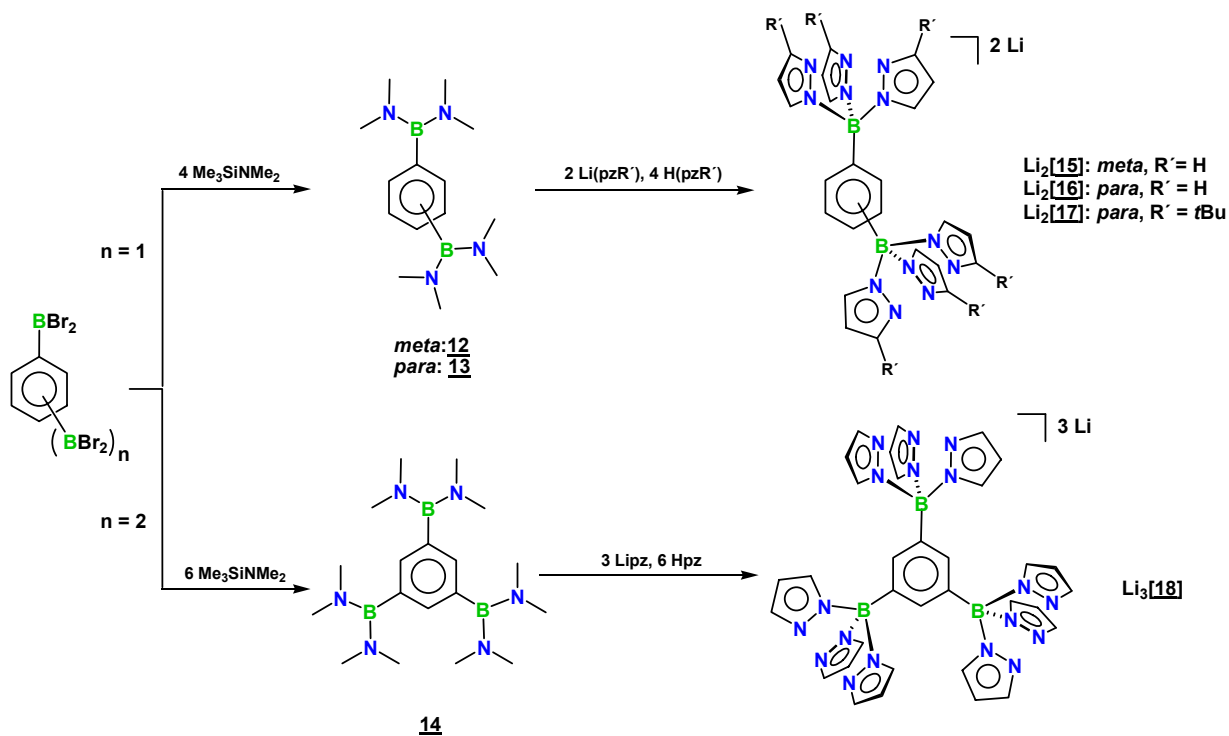


Abbildung 2.4.1 Syntheschema für die phenylenverknüpften Homoskorpionatliganden Li<sub>2</sub>[**15**]-Li<sub>2</sub>[**18**].

Im ersten Schritt der Synthese wurden zunächst alle Bromsubstituenten von 1,3- oder 1,4-Bis(dibromophenyl)benzol ( $n = 1$ ) bzw. 1,3,5-Tris(dibromophenyl)benzol ( $n = 2$ ) gegen Dimethylaminogruppen ausgetauscht.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der erhaltenen Aminoborane **12**, **13** und **14** zeigen sehr ähnliche, auf das Vorliegen dreifach koordinierter Borzentren hinweisende Resonanzsignale um etwa 33 ppm. Im Gegensatz zu den in Kap. 2.1 beschriebenen monoaminierten Verbindungen **1** und **2** werden im Falle von **12-14** in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren für die Methylgruppen der Dimethylaminofunktionen nur Singulett-Signale erhalten. Dies deutet auf, durch Resonanzsättigung hervorgerufene, geringere Anteile an B-N-Doppelbindungscharakter hin, wodurch alle Methylgruppen eines Moleküls auf der NMR-Zeitskala äquivalent werden. Während die Protonen der Verbrückungseinheiten von **13** und **14** als Singulett-Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.29$  und  $\delta(^1\text{H}) = 7.22$  zur Resonanz kommen, ergeben sich für die Protonen der

unsymmetrischen Phenylenbrücke von **12** zwei Signale mit Multipllettstruktur bei  $\delta(^1\text{H}) = 7.27$  (H-4/5/6) und  $\delta(^1\text{H}) = 7.36$  (H-2).

Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Toluollösung des Borans **13** konnten Einkristalle der Verbindung gewonnen werden. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei inversionssymmetrischen Molekülen pro Elementarzelle. Abb. 2.4.2 zeigt die Struktur von **13** im Kristall.

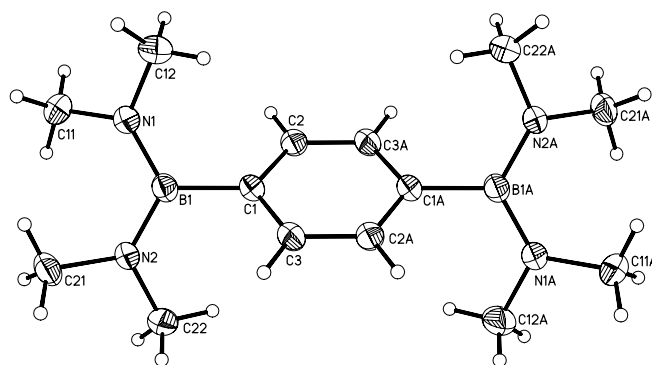


Abbildung 2.4.2 Molekülstruktur von 1,4-[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13**) im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die durch die Stickstoffatome und das Borzentrum gebildete Ebene ist in einem Winkel von 45.3° gegen die Ebene des Phenylenrings verkippt. Die B-N-Bindungen sind mit B(1)-N(1) = 1.426(2) Å und B(1)-N(2) = 1.429(2) Å geringfügig länger als die B-N-Bindungen in den monoaminierten Derivaten **1** (1.412(3) Å) bzw. **2** (1.395(11) Å, vgl. Kap. 2.1). Die Molekülstruktur von **13** steht somit im Einklang mit dem aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung gefolgerten verminderten Grad an B-N-Doppelbindungscharakter.

Die Umsetzungen der Aminoborane **12**, **13** und **14** mit Mischungen aus vier bzw. sechs Äquivalenten Pyrazol und zwei bzw. drei Äquivalenten Lithiumpyrazolid lieferten die ditopen Tris(pyrazol-1-yl)borate Li<sub>2</sub>[**15**] und Li<sub>2</sub>[**16**] sowie den tritopen Liganden Li<sub>3</sub>[**18**]. Um einen mit sterisch anspruchsvollen Pyrazolylgruppen versehenen Vertreter dieses Ligandentyps zu erhalten, wurde **13** ebenfalls mit 3-*tert*-Butylpyrazol und Lithium(3-*tert*-Butylpyrazolid) zum Skorpionat Li<sub>2</sub>[**17**] (vgl. Kap. 4.2) umgesetzt. Die Synthesen der Liganden wurden in allen Fällen in siedendem Toluol durchgeführt, wobei die Borate im Verlauf der Reaktion als farblose Feststoffe ausfielen. Während die ditopen Verbindungen Li<sub>2</sub>[**15**]-Li<sub>2</sub>[**17**] eine gute Löslichkeit in THF zeigten, ließ sich der tritope Ligand Li<sub>3</sub>[**18**] selbst in heißem THF nicht nennenswert lösen.

Die Skorpionate Li<sub>2</sub>[**15**]-Li<sub>3</sub>[**18**] ergeben sehr ähnliche NMR-Spektren. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind jeweils drei Signale für die sechs (Li<sub>2</sub>[**15**], Li<sub>2</sub>[**16**]) bzw. neun (Li<sub>2</sub>[**18**]) äquivalenten Pyrazolylgruppen zu sehen. Im Fall von Li<sub>2</sub>[**17**] werden für die Pyrazolyleinheiten zwei Signale erhalten, die zu Dubletts aufgespalten sind (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz). Die *tert*Butylgruppen der Pyrazolylringe führen zu einem Singulett, das ein Integralverhältnis von 54:4 zum Singulett der Phenylenbrücke von Li<sub>2</sub>[**17**] ( $\delta(^1\text{H}) = 7.95$ ) besitzt. Die Phenyleneinheit der *meta*-verknüpften Verbindung Li<sub>2</sub>[**15**] zeigt drei Signale für die Protonen H-4/6 ( $\delta(^1\text{H}) = 6.33$ ), H-2 ( $\delta(^1\text{H}) = 6.75$ ) und H-5 ( $\delta(^1\text{H}) = 6.84$ ), welche die für die vorgeschlagene Struktur erwarteten Intergalverhältnisse zu den Pyrazolylsignalen aufweisen. Li<sub>2</sub>[**16**], Li<sub>2</sub>[**17**] und Li<sub>3</sub>[**18**] zeigen die erwarteten Singulettsignale für die Phenyleneinheiten. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen stehen im Einklang mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und werden deshalb hier nicht separat diskutiert. Die chemischen Verschiebungen der <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von Li<sub>2</sub>[**15**]- Li<sub>3</sub>[**18**] liegen zwischen  $\delta(^{11}\text{B}) = -0.3$  und  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.3$  und belegen somit eindeutig die Tetrakoordination der Borzentren.

Trotz intensiver Bemühungen und Verwendung unterschiedlichster Methoden konnte bislang keiner der Tris(pyrazol-1-yl)boratliganden kristallisiert werden. Im Fall der Verbindung Li<sub>3</sub>[**18**] war es aber möglich, Kristalle des durch partielle Hydrolyse entstandenen Derivats Li<sub>6</sub>[**19**]<sub>6</sub>, die sich nach mehrmonatigem Stehen einer Lösung von Li<sub>3</sub>[**18**] in Aceton gebildet hatten, zu erhalten. Die schlechte Qualität der Kristalle ( $wR_2 = 0.5188$ ) ließ weder eine exakte Bestimmung der Bindungslängen, noch definitive Aussagen über den Protonierungsgrad einiger der beteiligten Pyrazolylsubstituenten zu. Trotz dieser offensichtlichen Mängel soll die Molekülstruktur von Li<sub>6</sub>[**19**]<sub>6</sub> hier kurz diskutiert werden, da sie interessante Erkenntnisse bezüglich der Eignung von Liganden des Typs **18** zum Aufbau metallorganischer Netzwerke liefert.

Abb. 2.4.3 b zeigt die makromolekulare Struktur von Li<sub>6</sub>[**19**]<sub>6</sub> im Festkörper. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P*6<sub>3</sub>/*m* mit einem Molekül in der Elementarzelle. In der hexanuklearen Struktur werden sechs Lithiumionen durch sechs Moleküle des aus **18** nach vollständiger Hydrolyse einer Tris(pyrazol-1-yl)borateinheit entstandenen Fragments **19** (Abb. 2.4.3 a) über die zwei noch intakten Skorpionatfunktionen zu einem ringförmigen Aggregat verknüpft. Jeweils zwei Pyrazolylringe einer Skorpionatgruppe koordinieren an ein Lithiumion, der dritte Pyrazolylring jeder Borateinheit liegt vermutlich protoniert vor (es konnten keine weiteren Kationen gefunden werden; das Vorliegen der Pyrazolylringe in protonierter Form scheint daher aus Gründen der Ladungskompensation zwingend erforderlich).



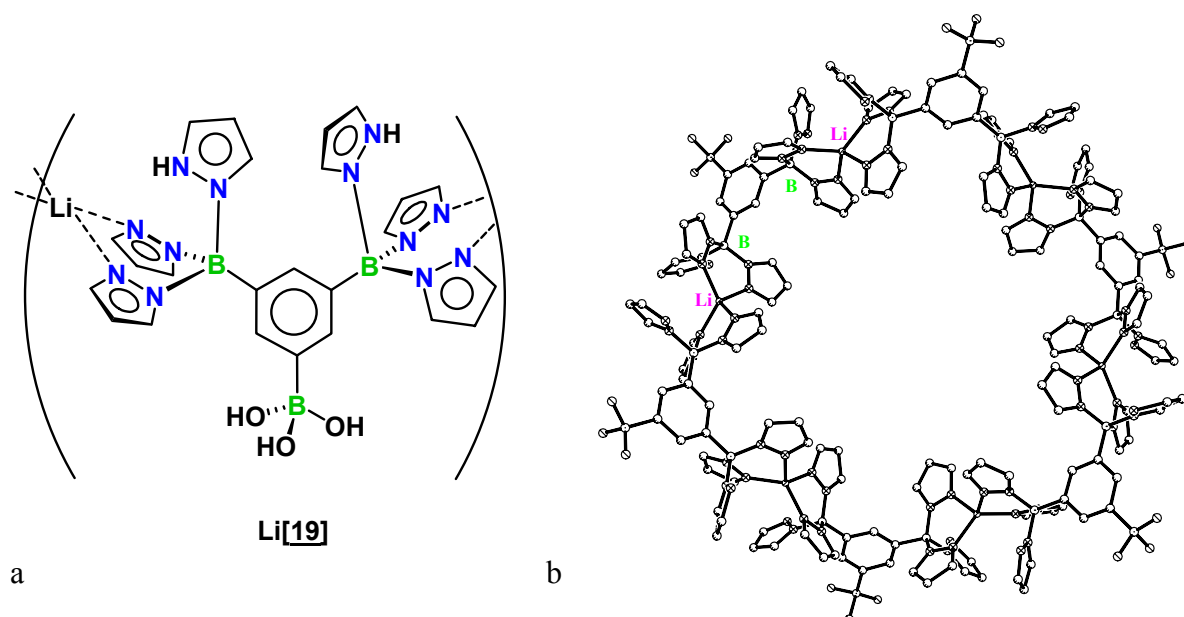


Abbildung 2.4.3 Formelbild des hydrolysierten Fragments Li[19] (a), hexanukleare Einheit von  $\text{Li}_6[\text{19}]_6$  im Kristall im Kugel-Stäbchen-Modell (b).

Die im Sechsring gegenüberliegenden Pyrazol-4-Kohlenstoffatome haben einen Abstand von 13.2 Å bzw. 14.4 Å. Ringdurchmesser vergleichbarer Größe finden sich in wichtigen Beispielen mikroporöser metallorganischer Netzwerke. James *et al.* stellten 2002 ein System vor, in dem 1,3,5-Tris(diphenylphosphanyl)benzoleinheiten mit Silber<sup>I</sup>-Ionen zu einem ausgedehnten zweidimensionalen Netzwerk zusammengefügt wurden, dessen ringförmige hexagonale Einheiten Durchmesser von etwa 18 Å aufwiesen.<sup>[55]</sup> Die Gruppe um Kim publizierte im Jahr 2000 ein auf Carboxylaten basierendes System, in dem ebenfalls zweidimensionale Schichten aus hexanuklearen Einheiten mit einem Porendurchmesser von 13.4 Å aufgebaut wurden.<sup>[87]</sup> Arbeiten von Jaghi *et al.* zeigen zudem, dass sich 1,3,5-Tricarboxylbenzole zur Erzeugung dreidimensionaler Netzwerke eignen, bei denen hexagonale Kanäle mit Porendurchmessern von etwa 14 Å gebildet werden.<sup>[88]</sup> Das von  $\text{Li}_6[\text{19}]_6$  im Kristall ausgebildete hexagonale Ringsystem zeigt somit eindeutig, dass Liganden des Typs **18** in der Lage sind, die zur Erzeugung von metallorganischen Netzwerken nötigen Struktur motive zu realisieren.

Darüber hinaus liefert  $\text{Li}_6[\text{19}]_6$  Hinweise in Bezug auf den hydrolytischen Abbau oligotoper Skorpionatsysteme. Es sieht so aus, als würden teilhydrolysierte Borate im Vergleich zu intakten Tris(pyrazol-1-yl)boraten bevorzugt mit Wasser reagieren.

## 2.5 Synthese eines polymeren $Mn^{II}$ -Komplexes des Liganden $[6]^{2-}$

Um die Koordinationschemie von  $Li_2[3]$  und  $Li_2[6]$  zu untersuchen und die Donoreigenschaften dieser Liganden mit  $Li_2[L_{para}]$  vergleichen zu können, wurden Salzmetathesereaktionen mit Mangan<sup>II</sup>-chlorid durchgeführt.<sup>[79]</sup> Die Heteroskorpionate wurden dazu in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten des wasserfreien Salzes versetzt. Zur Kristallisation wurde die Lösung langsam über Gasphasendiffusion mit Hexan angereichert. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten in beiden Fällen nicht durchgeführt werden, da  $Mn^{II}$ -Komplexe als typische *high-spin*-Spezies einen hohen paramagnetischen Charakter besitzen, der zu einer extremen Linienverbreiterung der Resonanzsignale führt. Die Spektren der Reaktionslösungen zeigten daher nur sehr breite Signale, die keine Identifizierung der Produkte zuließen.

Im Fall der Umsalzung von  $Li_2[3]$  konnten keine zur Röntgendiffraktometrie geeigneten Kristalle gewonnen werden. Mehrstündiges Rühren einer Lösung von  $Li_2[6]$  mit Manganchlorid resultierte in einer Braunfärbung des Reaktionsansatzes, was auf die Bildung von Manganspezies in höheren Oxidationsstufen<sup>[89]</sup> hinweist. Nach Aufarbeitung bildeten sich Kristalle des Koordinationspolymers  $\{(MnCl_2)_2(Li(THF)_3)_2[6]\}_\infty$ , das in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Wiederholeinheit in der Elementarzelle kristallisiert. Die Abbildungen 2.5.1 a und 2.5.1 b zeigen Ausschnitte aus der Struktur des Polymers als Formelbild sowie als Kugel-Stäbchen-Modell.

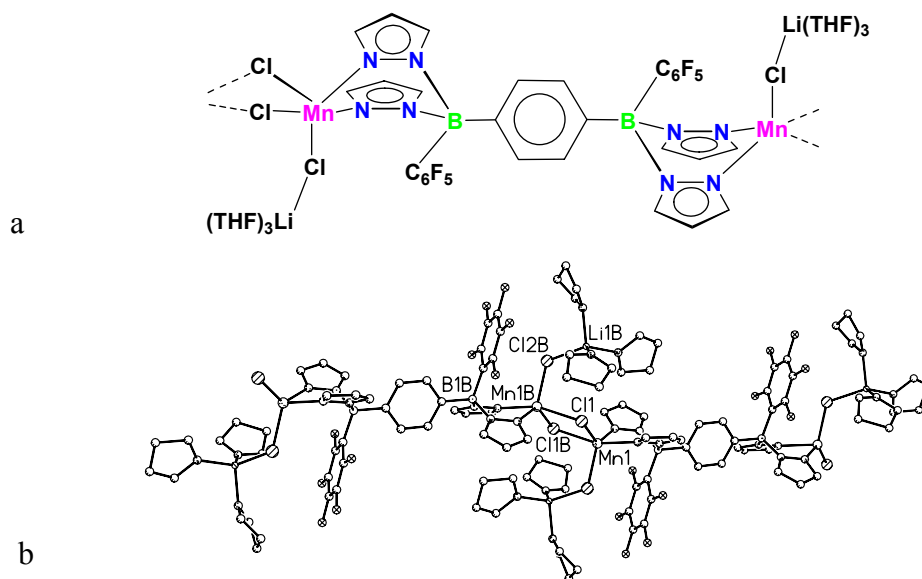


Abbildung 2.5.1 Ausschnitte aus der Polymerkette von  $\{(MnCl_2)_2(Li(THF)_3)_2[6]\}_\infty$  als Formelbild (a) sowie als Kugel-Stäbchen-Modell (b).

In der Polymerkette nimmt das Ligandgerüst von **6** die gleiche Konformation ein wie im Kronenether-Addukt  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\text{6}]$  (vgl. Kap. 2.1). Die Mangan<sup>II</sup>-Ionen sind in einen pentagonalen Koordinationspolyeder eingebunden.

Um die Geometrie des Polyeders zu bestimmen, wurde dessen Trigonalitätsindex  $\tau^{[90]}$  berechnet. Dieser ist ein quantitatives Maß dafür, ob ein pentagonal koordinierter Komplex als quadratische Pyramide oder als trigonale Bipyramide vorliegt. Die Berechnung von  $\tau$  erfolgt anhand der Gleichung  $\tau = (\theta - \varphi)/60^\circ$ . Hierbei sind  $\theta$  und  $\varphi$  die größten am Metallzentrum auftretenden Bindungswinkel (mit  $\theta \geq \varphi$ ). Für eine ideale quadratische Pyramide gilt  $\tau = 0$ ;  $\tau = 1$  lässt auf eine trigonale Bipyramide schließen. Für  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{6}]\}_\infty$  ergibt sich ein Wert von  $\tau = 0.48$  ( $\theta = (\text{N}(22)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(1)) = 160.8^\circ$ ;  $\varphi = (\text{N}(12)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(1\text{B})) = 131.8^\circ$ ). Dieser Wert entspricht einer Geometrie, die eine Mittelstellung zwischen trigonal-bipyramidaler und quadratisch-planarer Koordination einnimmt. Im Vergleich dazu liegt bei **N** (Abb. 1.3.3) eine ideale quadratisch-pyramidale Ligandensphäre vor ( $\tau = 0.03$ ).

Im Koordinationspolymer, das Inversionszentren in den Mittelpunkten der Phenylenringe besitzt, werden die Manganionen von Bis(pyrazol-1-yl)borateinheiten chelatisierend koordiniert ( $\text{Mn}(1)\text{-N}(12) = 2.174(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}(1)\text{-N}(22) = 2.223(6) \text{ \AA}$ ). Darüber hinaus wirken zwei Chloridliganden als verbrückende Einheiten zum Manganzentrum der nächsten Wiederholungseinheit des Polymers. Die fünfte Position des Koordinationspolyeders wird durch ein weiteres Chloridion besetzt, welches zusätzlich an ein durch drei Moleküle THF stabilisiertes Lithiumion koordiniert.

In Tabelle 2.5.1 sind wichtige Bindungslängen und -winkel des Polymers  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{6}]\}_\infty$  zusammengefasst.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
B-N (Mittelwert)	1.57(1)	Cl(1)-Mn(1)-Cl(1B)	82.2(1)
B-C <sub>Phenylen</sub>	1.664(12)	Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	111.2(1)
Cl(1)-Mn(1)	2.501(3)	Cl(1B)-Mn(1)-Cl(2)	160.8(2)
Cl(1B)-Mn(1)	2.578(2)	Mn(1)-Cl(2)-Li(1)	118.5(5)
Cl(2)-Mn(1)	2.396(3)	Mn(1)-Cl(1)-Mn(1B)	97.8(1)

Tabelle 2.5.1 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{6}]\}_\infty$ .

Die Verbindung  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{6}]\}_\infty$  verdeutlicht, dass der Austausch der *tert*Butylgruppen von Liganden des Typs **L** gegen Pentafluorphenyleinheiten einen

signifikanten Einfluss auf die Struktur der Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden hat. Im Fall der aus Umsalzungen mit Mangan<sup>II</sup>-chlorid zugänglichen Komplexe erfolgt ein Übergang von diskreten dinuklearen Einheiten (**N**, **O**; vgl. Abb. 1.3.3) zu Koordinationspolymeren ( $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{6}]\}_\infty$ , vgl. Abb. 2.5.1). Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten zur Bestimmung des Grades der intermetallischen Kommunikation<sup>[91-93]</sup> waren bislang nicht möglich, da nur wenige Einkristalle der Verbindung gewonnen werden konnten.

## 2.6 Reaktivität der Heteroskorpionatliganden gegenüber $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$

Erste Untersuchungen bezüglich der Reaktivität des Liganden  $\text{K}_2[\underline{\text{L}}_{\text{meta}}]$  gegenüber Brommanganpentacarbonyl wurden von Dr. Fan Zhang in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Hierzu setzte er eine THF-Lösung von  $\text{K}_2[\underline{\text{L}}_{\text{meta}}]$  mit zwei Äquivalenten Brommanganpentacarbonyl um. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten viele teilweise stark verbreiterte Signale, die die Zahl der im Falle eines einzelnen Produkts erwarteten Resonanzen weit überstiegen. Zur Auftrennung des Gemisches wurden Kristallisationsexperimente durchgeführt. Aus einer Lösung des Rohprodukts in Diethylether/Hexan kristallisierte der in Abb. 2.6.1 gezeigte Makrozyklus **R** aus. Durch Lagerung der gelben Mutterlauge bei tiefen Temperaturen konnten nach einiger Zeit auch Einkristalle des dinuklearen Mangankomplexes **S** erhalten werden.

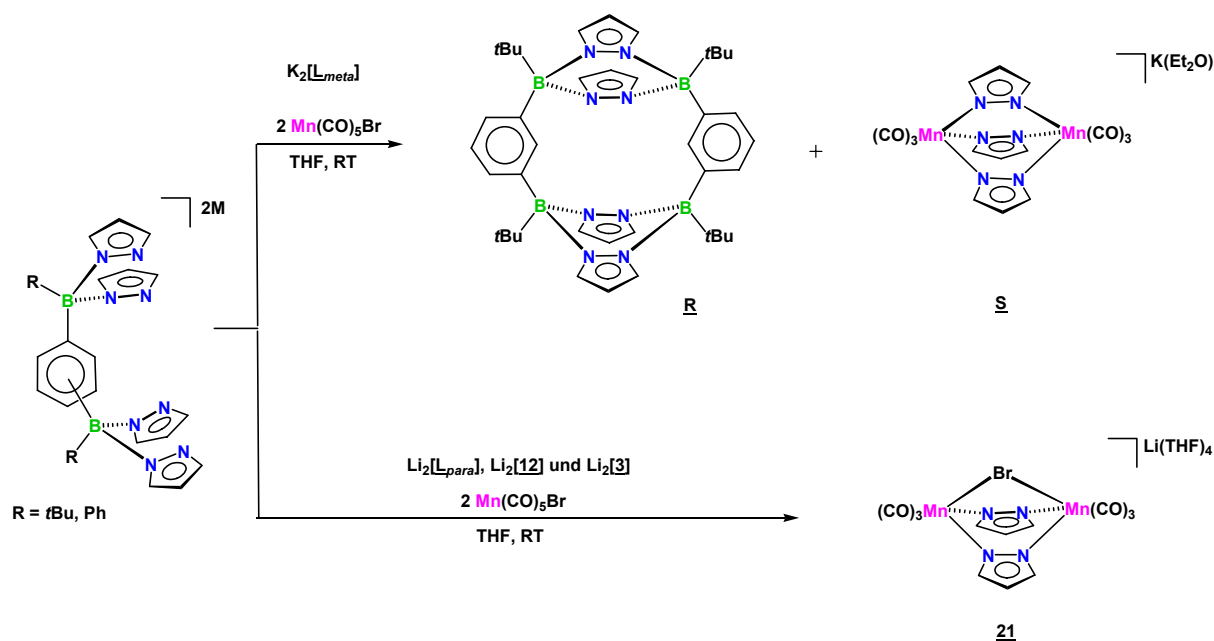


Abbildung 2.6.1 Reaktionen der ditopen Bis(pyrazol-1-yl)boratliganden  $\text{K}_2[\underline{\text{L}}_{\text{meta}}]$ ,  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{\text{para}}]$ ,  $\text{Li}_2[\underline{\text{12}}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{\text{3}}]$  mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ .

Durch diese Beobachtungen wurde die Frage aufgeworfen, ob die im Fall  $\text{K}_2[\underline{\text{L}}_{\text{meta}}]$  beobachteten Zersetzungsreaktionen allgemein bei den Umsetzungen ditoper Heteroskorpionatliganden mit Brommanganpentacarbonyl zu beobachten sind oder ob das Verknüpfungsmuster an der Phenyleneinheit bzw. die Natur der Substituenten an den Boratomen zu Unterschieden im chemischen Verhalten der Liganden führt. Um eine Antwort auf diese Frage zu erhalten, wurden sowohl der *para*-phenylenverknüpfte Ligand  $\text{Li}_2[\underline{\text{L}}_{\text{para}}]$ ,

als auch die mit Phenylgruppen funktionalisierten *meta*- und *para*-verknüpften Skorpionate  $\text{Li}_2[\mathbf{11}]$  und  $\text{Li}_2[\mathbf{3}]$  analog zu  $\text{K}_2[\mathbf{L}_{meta}]$  mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  umgesetzt.<sup>[78]</sup>

Die NMR-Spektren der erhaltenen Reaktionslösungen zeigten große Ähnlichkeiten mit den im Fall der Zersetzung von  $\text{K}_2[\mathbf{L}_{meta}]$  aufgenommenen Spektren. In keinem der drei Fälle konnten jedoch zu  $\mathbf{R}$  analoge Pyrazabol-Makrozyklen isoliert werden. Aus allen drei Ansätzen kristallisierte aber der Mangankomplex  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}]$  aus, der große Ähnlichkeiten zu  $\mathbf{S}$  aufweist. Durch die Isolierung dieser Spezies wird gleichzeitig die Erzeugung von Pyrazabol-Einheiten im Verlauf der Zersetzungen der Liganden wahrscheinlich. Hydrolytische Reaktionspfade scheinen in allen beschriebenen Umsetzungen keine Rolle zu spielen, da die NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf die in diesen Fällen anfallenden Borin- oder Boronsäurederivate liefern und darüber hinaus alle kristallisierten Abbauprodukte ausschließlich (deprotonierte) Pyrazolidstrukturen enthalten.

Der pyrazolidverbrückte dinukleare Mangankomplex  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallografisch unabhängige Moleküle ( $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}_A]$  und  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}_B]$ ), deren Strukturparameter innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Aus diesem Grund wird hier nur die Struktur von  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}_A]$  diskutiert.

In dem in Abb. 2.6.2 gezeigten Komplex  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}_A]$  werden zwei oktaedrisch koordinierte  $\text{Mn}^{\text{I}}$ -Ionen von zwei Pyrazolidgruppen und einem Bromidliganden verbrückt (facialer Modus).

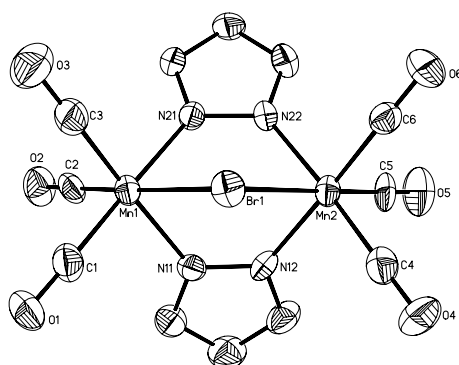


Abbildung 2.6.2 Molekülstruktur von  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{21}_A]$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und die  $\text{Li}(\text{THF})_4$ -Einheit sind der Übersicht halber weggelassen.

Die restlichen Koordinationsstellen der Manganionen werden von jeweils drei Carbonylliganden besetzt. Die Mn-N-Bindungslängen liegen zwischen Mn(2)-N(22) = 2.040(6) Å und Mn(1)-N(11) = 2.058(6) Å, die Mn-C-Bindungslängen zwischen Mn(2)-C(5) = 1.775(9) Å und Mn(2)-C(4) = 1.817(8) Å. Die an den Manganionen auftretenden X-Mn-X-Winkel (X = C, N, Br) liegen alle nahe an den für eine ideale oktaedrische Koordinationssphäre erwarteten Winkeln von 90°. Die größten Abweichungen sind bei den N-Mn-Br-Winkeln zu beobachten (N(11)-Mn(1)-Br(1) = 85.5(2)°, N(21)-Mn(1)-Br(1) = 85.6(2)°, N(12)-Mn(2)-Br(2) = 87.4(2)°, N(22)-Mn(2)-Br(1) = 86.4(2)°). Dieser Befund deutet auf eine gespannte Geometrie der verbrückenden Mn-Br-Mn-Einheit hin. Die negative Ladung des Komplexes wird durch ein von vier THF-Molekülen koordiniertes Lithiumion ausgeglichen. In der Kristallpackung existieren zwei kurze H(THF)- $\pi$ (Pyrazol)-Kontakte (H-COG[N(11)/N(12)/C(13)/C(14)/C(15)] = 2.708 Å; H-COG[N(21)/N(22)/C(23)/C(24)/C(25)] = 2.870 Å).

Obwohl die Manganionen im Fall des Kaliumkomplexes **2** durch drei Pyrazolidringe, im Fall des Lithiumsalzes Li(THF)<sub>4</sub>[**21A**] durch zwei Pyrazolidgruppen und einen Bromidliganden verbrückt werden, zeigen die Molekülstrukturen der beiden Komplexe große Ähnlichkeiten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Umsetzungen phenylenverbrückter Heteroskorpionatliganden mit Brommanganpentacarbonyl unabhängig vom Substitutionsmuster des Borzentrums und dem Verknüpfungsmuster der Borateinheiten zur Zersetzung der Ligandengerüste und zur Ausbildung pyrazolid-überbrückter dinuklearer Mangantricarbonylkomplexe führen. Gründe für dieses Verhalten dürften in der starken Lewis-Acidität von Mn(CO)<sub>5</sub>Br, der thermodynamischen Stabilität der Zersetzungsprodukte sowie im fehlenden Vermögen der Bis(pyrazol-1-yl)borateinheiten, eine Dreiecksfläche der Mn<sup>I</sup>-Oktaederkomplexe zu besetzen, liegen. Obwohl phenylsubstituierte Heteroskorpionate verglichen mit den analogen *tert*Butyl-derivatisierten Liganden eine weit höhere Hydrolysestabilität aufweisen, sind in den Reaktionen mit dem stark Lewis-aziden Übergangsmetallkomplex Mn(CO)<sub>5</sub>Br keine Reaktivitätsunterschiede zu verzeichnen.

## 2.7 Reaktivität der Homoskorpionatliganden gegenüber $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$

Anders als im Fall der Heteroskorpionatliganden lassen sich durch die Reaktionen der Homoskorpionate  $\text{Li}_2[\mathbf{15}]$ ,  $\text{Li}_2[\mathbf{16}]$  und  $\text{Li}_3[\mathbf{18}]$  mit Brommanganpentacarbonyl die entsprechenden oligonuklearen Mangantricarbonylkomplexe darstellen (Abb. 2.7.1).<sup>[78]</sup> Die Synthesen wurden unter Verwendung von zwei ( $\text{Li}_2[\mathbf{15}]$ ,  $\text{Li}_2[\mathbf{16}]$ ) bzw. drei ( $\text{Li}_3[\mathbf{18}]$ ) Äquivalenten  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  in THF durchgeführt. Die dunkelgelben Produkte konnten im Verlauf der Synthese durch Extraktion mit Dichlormethan analysenrein isoliert werden.

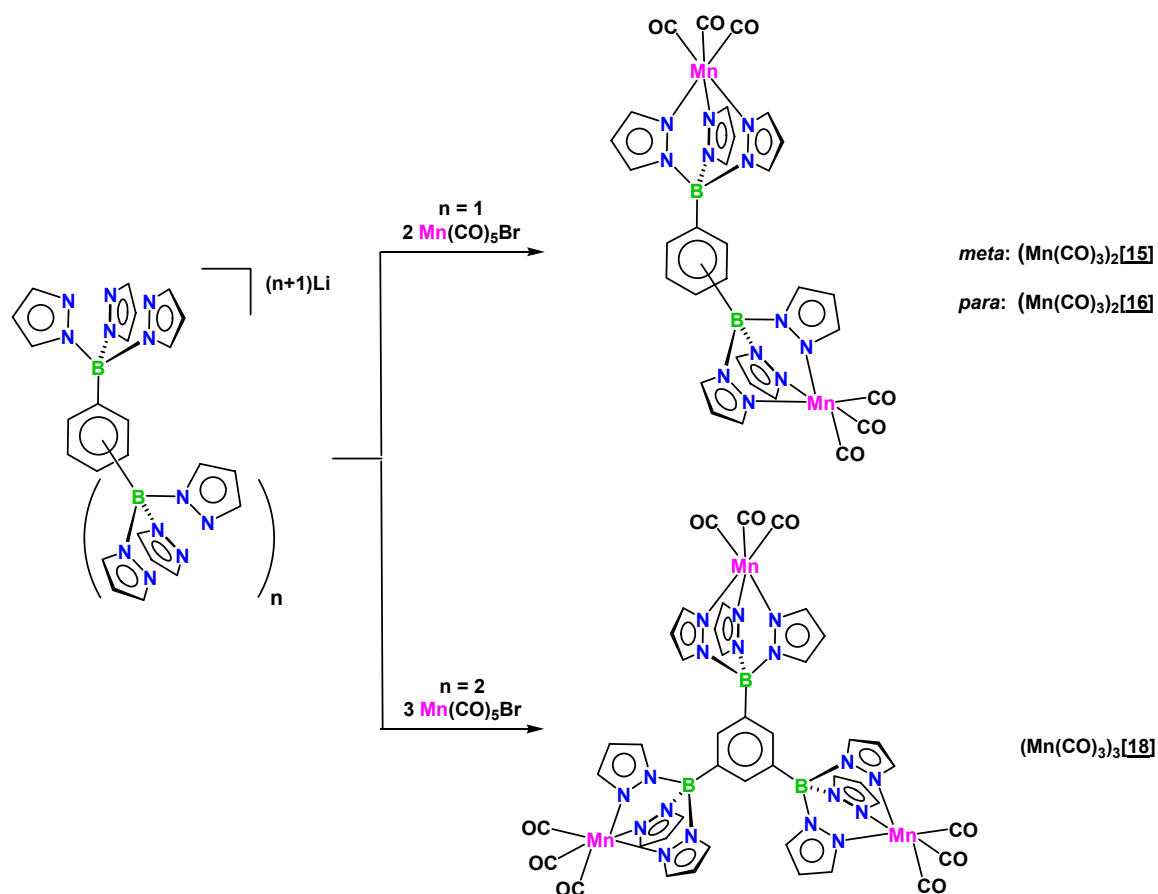


Abbildung 2.7.1 Synthese der di- und tritopen Mangankomplexe  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$ ,  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$ ,  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$ .

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 1.5$ ),  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 1.6$ ) und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = -0.3$ ) weisen die Verbindungen eindeutig als vierfach koordinierte Boratspezies aus. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Moleküle ergeben sich jeweils drei Signale mit Integralverhältnissen von 1:1:1 für die Protonen der Pyrazolylgruppen, die im Vergleich zu den Signalen der Edukte keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen. Die Singulettresonanzen der Phenylenbrücken von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$  zeigen



mit chemischen Verschiebungen von  $\delta(^1\text{H}) = 8.16$  bzw.  $\delta(^1\text{H}) = 8.72$  hingegen große Abweichungen von den Signallagen der Edukte ( $\delta(^1\text{H}) = 6.49$  für  $\text{Li}_2[\mathbf{16}]$  bzw.  $\delta(^1\text{H}) = 6.45$  für  $\text{Li}_3[\mathbf{18}]$ ). Diese Tendenz ist auch bei den Signalen der *meta*-Phenylenebrücke von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$  sichtbar. Die Protonen H-4/6 und H-2 kommen im Vergleich zum Edukt  $\text{Li}_2[\mathbf{15}]$  deutlich tieffeldverschoben zur Resonanz.<sup>4</sup>

Tab. 2.7.1 fasst die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$ ,  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$  zusammen.

$\delta(^1\text{H})$	pz-4	pz-3/5	Phenylen
$(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$	6.26	7.74, 8.03	8.14 (H-4/6), 8.50 (H-2), [ $\sim 7.70$ (H-5)] <sup>4</sup>
$(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$	6.30	7.48, 8.08	8.16
$(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$	6.26	7.82, 8.05	8.72

Tabelle 2.7.1  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$ ,  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$ .

Neben den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die im Einklang mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren stehen, wurden die Mangankomplexe auch IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren weisen für Mangantricarbonyl-funktionalisierte Tris(pyrazol-1-yl)borate charakteristische CO-Schwingungsbanden<sup>[76, 94]</sup> auf ( $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$ :  $\tilde{\nu} = 1922/2029 \text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$ :  $\tilde{\nu} = 1915/2025 \text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}]$ :  $\tilde{\nu} = 1931/2034 \text{ cm}^{-1}$ ).

Durch Übersichten einer THF-Lösung von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}]$  mit Hexan konnten zur Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle des in Abb. 2.7.2 gezeigten Mangankomplexes  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Boratome liegen nicht in der durch die Phenylenebrücke gebildeten Ebene, sondern sind beide auf der gleichen Seite aus ihr herausgehoben (B(1) um 0.197 Å, B(2) um 0.237 Å). Zwei der Pyrazolylgruppen jedes Tris(pyrazol-1-yl)borats weisen im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitete N-B- $C_{\text{ipso}}$ (Phenylene)-Winkel (N(11)-B(1)-C(71) = 116.75(10)°, N(21)-B(1)-C(71) = 114.06(10)°, N(41)-B(2)-C(73) = 113.28(10)°, N(51)-B(2)-C(73) = 117.68(10)°) auf, die beiden verbleibenden N-B-

<sup>4</sup> Das Signal von H-5 überlagert eines der Pyrazolyl-3/5-Signale ( $\delta(^1\text{H}) \approx 7.70$ , Bestimmung mittels Cosy-2D-NMR-Spektroskopie) und weist im Vergleich zum Signal des Edukts ebenfalls eine deutliche Tieffeldverschiebung auf.

$C_{ipso}$ (Phenylen)-Winkel sind dementsprechend verkleinert ( $N(31)-B(1)-C(71) = 107.48(10)^\circ$ ,  $N(61)-B(2)-C(73) = 107.01(10)^\circ$ ). Durch diese Geometrie wird die sterische Wechselwirkung zwischen den Pyrazolylresten und der Phenylenbrücke verringert. Aufgrund der Unterschiede in den Winkeln an den Boratzentren liegen die Manganionen Mn(1) und Mn(2) deutlich oberhalb (Mn(1): 0.975 Å, Mn(2): 1.092 Å) der Phenylenebene (Winkel  $C(71)-B(1)-Mn(1) = 172.9^\circ$ , Winkel  $C(73)-B(2)-Mn(2) = 172.2^\circ$ ).

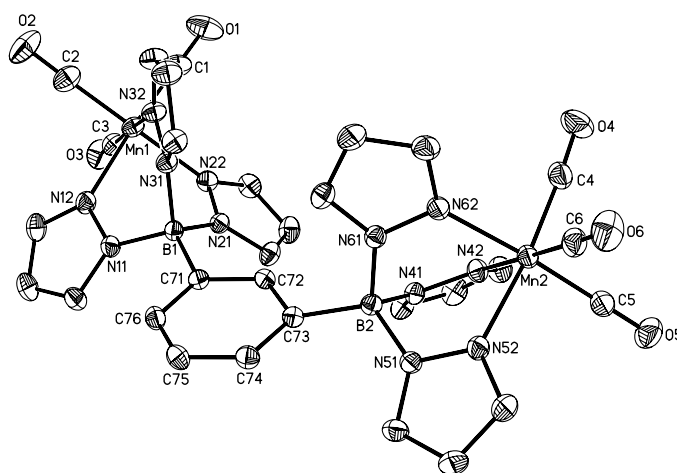


Abbildung 2.7.2 Molekülstruktur von  $(Mn(CO)_3)_2[15] \cdot CH_2Cl_2$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das  $CH_2Cl_2$ -Molekül sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Manganionen Mn(1) und Mn(2) besitzen oktaedrische Koordinationssphären, die durch jeweils eine facial koordinierende Tris(pyrazol-1-yl)boratgruppe und drei Carbonylliganden gebildet werden. Die Mn-N-, Mn-C- und C-O-Bindungslängen liegen innerhalb der für verwandte mononukleare Systeme bekannten Werte.<sup>[77, 95]</sup>

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
B(1)-N(11)	1.561(2)	N(11)-B(1)-C(71)	116.8(2)
B(1)-N(21)	1.568(2)	N(21)-B(1)-C(71)	114.1(2)
B(1)-N(31)	1.571(2)	N(31)-B(1)-C(71)	107.5(2)
B(1)-C(71)	1.615(2)	N(41)-B(2)-C(73)	113.3(2)
Mn(1)-N(12)	2.066(2)	N(51)-B(2)-C(73)	117.7(2)
Mn(1)-N(22)	2.052(2)	N(61)-B(2)-C(73)	107.0(2)
Mn(1)-N(32)	2.032(2)		

Tabelle 2.7.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von  $(Mn(CO)_3)_2[15] \cdot CH_2Cl_2$ .

In Tab. 2.7.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  zusammengefasst.

Durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  konnten Kristalle des Komplexes gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert mit drei Molekülen in der Elementarzelle (hexagonale Raumgruppe R-3). Abb. 2.7.3 zeigt  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  im ORTEP-Plot. Das Molekül liegt auf einer dreizähligen Drehinversionsachse, die durch die Manganionen und die Boratome verläuft. Dementsprechend nimmt der Phenylenring keine Vorzugsorientierung ein und ist symmetriebedingt über drei Positionen fehlgeordnet (in Abb. 2.7.3 ist nur eine der Orientierungen abgebildet).

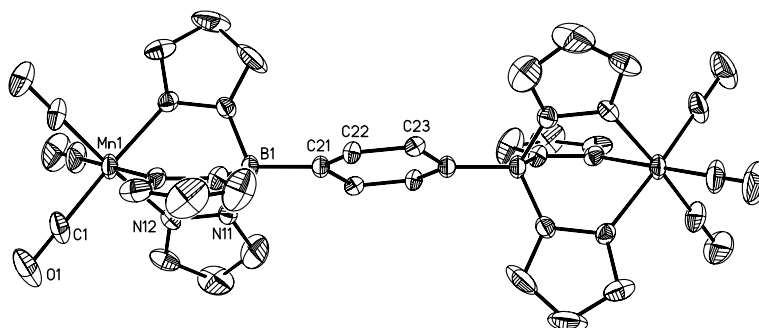


Abbildung 2.7.3 Molekülstruktur von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  im ORTEP-Plot; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Bindungslängen und -winkel von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{16}]$  zeigen keine ausgeprägten Unterschiede zu den bei  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  beobachteten Werten. Daher wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion verzichtet.

Der in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisierende tritope Komplex  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}] \times 4(\text{THF})$  (Abb. 2.7.4) weist wie  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\mathbf{15}] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  Abweichungen in der Lage der Manganionen bezüglich der Ebene der Phenylenbrücke auf. An den Boratzentren liegen jeweils zwei vergrößerte und ein verkleinerter N-B-C<sub>ipso</sub>-Winkel vor. Zwei der Manganionen von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}] \times 4(\text{THF})$  liegen oberhalb (Mn(1): 0.745 Å, Mn(2): 1.071 Å), eines unterhalb (Mn(3): 1.119 Å) der Phenylebene. Analog zu den oben diskutierten ditopen Komplexen sind die Manganzentren des tritopen Derivats oktaedrisch von einer facial koordinierenden Tris(pyrazol-1-yl)borateinheit und drei Carbonylliganden umgeben.

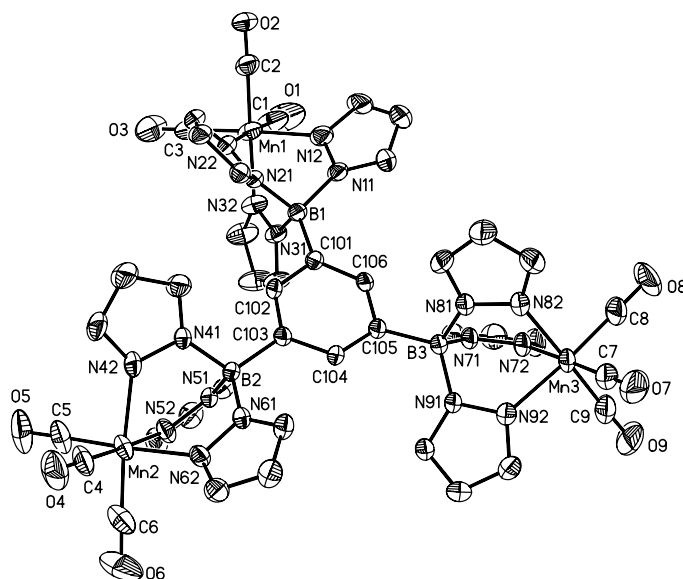


Abbildung 2.7.4 Molekülstruktur von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)[\mathbf{19}]$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sowie die THF-Moleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Verankerung von drei Skorpionatfunktionen an einem Benzolring hat anscheinend keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungslängen bzw. -winkel der einzelnen Komplexfragmente, denn die beobachteten Werte stimmen mit den im Fall der ditopen Systeme beobachteten Größen überein. Tab. 2.7.3 fasst wichtige Daten der Festkörperstruktur von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}] \times 4(\text{THF})$  zusammen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
B(1)-N(11)	1.558(6)	N(11)-B(1)-C(101)	119.2(4)
B(1)-N(21)	1.563(5)	N(21)-B(1)-C(101)	110.8(3)
B(1)-N(31)	1.549(7)	N(31)-B(1)-C(101)	107.5(3)
B(1)-C(101)	1.615(6)	N(41)-B(2)-C(103)	114.7(3)
Mn(1)-N(12)	2.070(4)	N(51)-B(2)-C(103)	105.9(3)
Mn(1)-N(22)	2.060(4)	N(61)-B(2)-C(103)	116.4(3)
Mn(1)-N(32)	2.020(4)	N(71)-B(3)-C(105)	114.2(4)
		N(81)-B(3)-C(105)	106.3(3)
		N(91)-B(3)-C(105)	117.9(3)

Tabelle 2.7.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3[\mathbf{18}] \times 4(\text{THF})$ .

Nach der erfolgreichen Synthese der Mangankomplexe  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**15**],  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**16**] und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3$ [**18**] sollen in zukünftigen Arbeiten Anstrengungen unternommen werden, die Carbonylliganden dieser Verbindungen durch geeignete Brückenelemente zu ersetzen bzw. weitere Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden zu erzeugen, um so metallorganische Koordinationspolymere bzw. Netzwerke aufzubauen.

## 2.8 Darstellung und katalytische Aktivität von Rhodium-Heteroskorpionatkomplexen

Wie in Kap. 1.2 bereits dargelegt, liefert die Polymerisation von Phenylacetylen in Anwesenheit katalytischer Mengen von Rhodium-Skorpionatkomplexen ausschließlich *cis-transoid*-verknüpftes Poly(phenylacetylen). Die anderen in Abb. 2.8.1 gezeigten Verknüpfungsmuster des Polymers werden nicht beobachtet.<sup>[40]</sup>

Bei den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Raumerfüllung der Substituenten an den Pyrazolytringen der Skorpionate. Während bei Verwendung von Skorpionaten der 1. Generation keine Polymerbildung zu beobachten war, führten sterisch anspruchsvolle Substituenten in den Positionen 3 und 5 der Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)boratkomplexe ( $R = \text{Ph}, i\text{Pr}, \text{CF}_3$ ) zu guten Ausbeuten und Polydispersitätswerten.

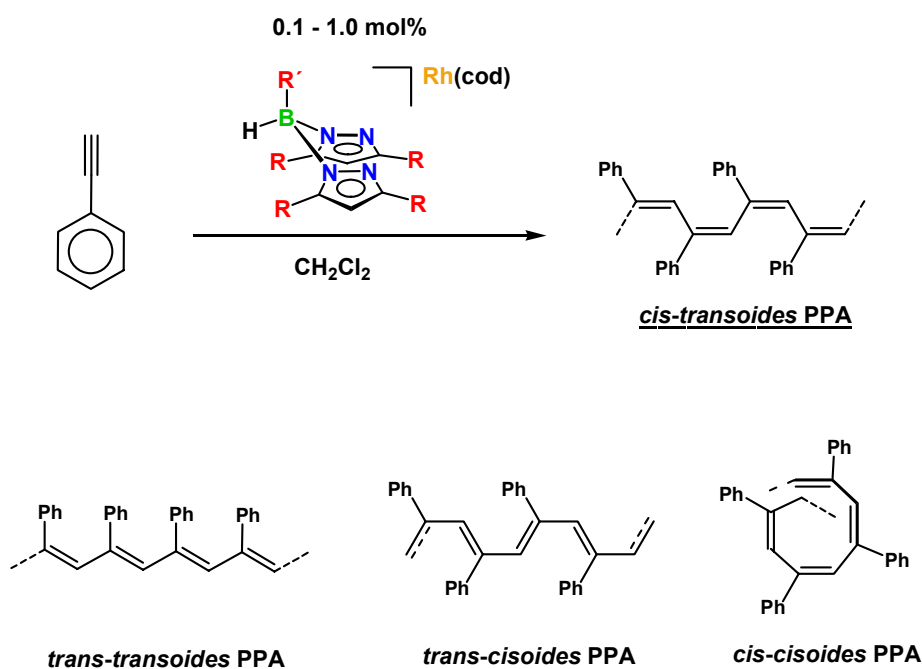


Abbildung 2.8.1 Schema der Polymerisation von Phenylacetylen durch mononukleare Rhodium-Skorpionatkomplexe (PPA = Poly(phenylacetylen),  $R = \text{H}, \text{Ph}, i\text{Pr}, \text{CF}_3$ ,  $R' = \text{H}, \text{pZ}^{\text{R,R}}$ ).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte erforscht werden, welche dinuklearen Rhodiumkomplexe der Ligandentypen **I** und **II** (Abb. 1.4.1) ebenfalls katalytische Aktivität in der Polymerisationsreaktion zeigen und ob kooperative Wechselwirkungen der beiden Rhodium-Zentren zu veränderten Polymerstrukturen führen.

Zunächst wurden die Komplexe  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]$  durch Umsetzungen von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{3}}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{6}}]$  mit  $(\text{Rh}(\text{Cl})(\text{cod}))_2$  in THF bzw. Toluol synthetisiert (Abb. 2.8.2). Beide Verbindungen erwiesen sich als gut zugänglich und in hohen Ausbeuten isolierbar.<sup>[83]</sup>

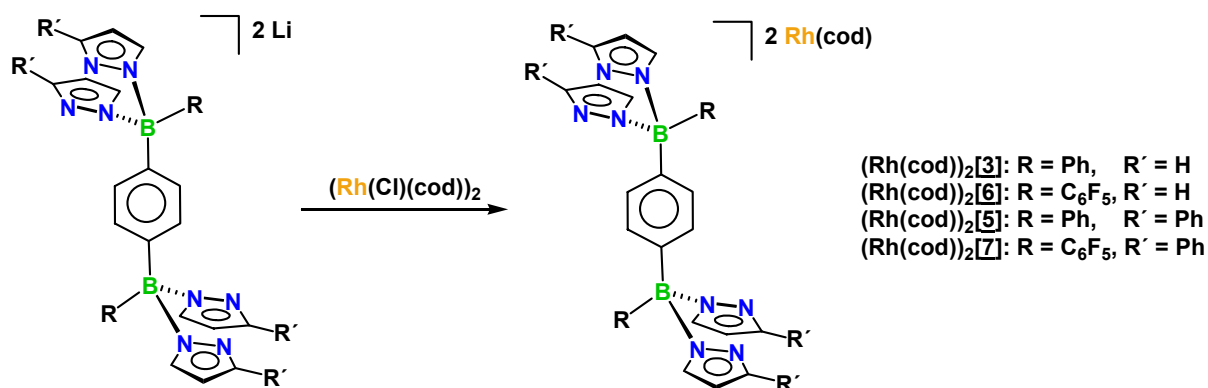


Abbildung 2.8.2 Synthese der dinuklearen Zielverbindungen  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]$ ,  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]$ ,  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{5}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{7}}]$ .

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen der Skorpionatgerüste von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]$  entsprechen qualitativ den Signallagen der Lithiumsalze der Liganden. Daher wird hier auf eine detaillierte Beschreibung dieser Resonanzen verzichtet. Die Cyclooctadien-Fragmente der Komplexe ergeben in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]$  jeweils fünf Multiplettsignale ( $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]: \delta(^1\text{H}) = 1.49\text{--}1.52, 1.69\text{--}1.73, 2.20\text{--}2.30, 3.67\text{--}3.76, 3.99\text{--}4.07$ ;  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]: \delta(^1\text{H}) = 1.76\text{--}1.77, 1.84\text{--}1.93, 2.47\text{--}2.58, 3.69\text{--}3.73, 4.35\text{--}4.43$ ), die Integralverhältnisse von 2:4:2:2:2 bzw. 4:2:2:2:2 aufweisen. Die Summen der Integrale der Cyclooctadieneinheiten stehen in beiden Fällen in einem Verhältnis von 24:4 zu den Integralen der Signale der Phenylenbrücken, sodass von einer erfolgreichen Synthese der beiden Übergangsmetallkomplexe ausgegangen werden kann.

Durch Lagerung einer gesättigten Lösung von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}]$  bei Raumtemperatur konnten Einkristalle von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \times 2(\text{THF})$  erhalten werden. Die in Abb. 2.8.3 gezeigte Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Molekülgerüst von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \times 2(\text{THF})$ , das ein Inversionszentrum im Mittelpunkt der Phenylenbrücke besitzt, nimmt im Kristall die gleiche Konformation ein wie im Lithiumsalz  $\text{Li}_2([\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4})_2[\underline{\mathbf{3}}]$ .

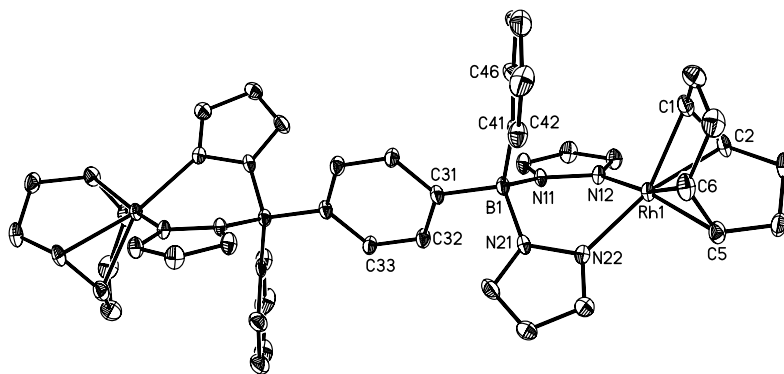


Abbildung 2.8.3 Molekülstruktur von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \cdot 2(\text{THF})$  im ORTEP-Plot; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sowie die THF-Moleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

Auch die Bindungslängen und -winkel der beiden Strukturen zeigen weitgehende Übereinstimmungen. In  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \cdot 2(\text{THF})$  bildet die Phenylenebene mit den durch die Phenylringe aufgespannten Ebenen Interplanarwinkel von  $76.5^\circ$ . Die Rhodiumionen sind jeweils von einer Bis(pyrazol-1-yl)borateinheit ( $\text{N}(11)\text{-B}(1)\text{-N}(21) = 107.3(3)^\circ$ ) sowie von einer Cyclooctadieneinheit koordiniert ( $\text{Rh}(1)\text{-N}(12) = 2.091(3) \text{ \AA}$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-N}(22) = 2.103(4) \text{ \AA}$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-COG}(\text{C}(1)/\text{C}(2)) = 2.028 \text{ \AA}$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-COG}(\text{C}(5)/\text{C}(6)) = 2.021 \text{ \AA}$ ), wodurch sich eine quadratisch-planare Ligandensphäre ergibt. Tab. 2.8.1 fasst wichtige Daten der Festkörperstruktur von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \cdot 2(\text{THF})$  zusammen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
B(1)-N(11)	1.573(6)	N(11)-B(1)-N(21)	107.3(3)
B(1)-N(21)	1.573(6)	N(11)-B(1)-C(31)	107.4(3)
B(1)-C(31)	1.625(6)	N(11)-B(1)-C(41)	109.1(3)
B(1)-C(41)	1.618(6)	N(21)-B(1)-C(31)	108.3(4)
Rh(1)-N(12)	2.091(3)	N(21)-B(1)-C(41)	110.0(3)
Rh(1)-N(22)	2.103(4)	N(12)-Rh(1)-N(22)	88.7(2)

Tabelle 2.8.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \cdot 2(\text{THF})$ .

Durch Anreicherung einer Dichlormethanolösung von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}]$  mit Hexan (Gasphasendiffusion) konnten auch Kristalle von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{6}}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  erhalten werden. Der Komplex (monokline Raumgruppe  $C2/m$ , vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit) liegt im Kristall in einer Konformation vor, die signifikante Unterschiede zu  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{12}}]\text{Krone-4}_2[\underline{\mathbf{6}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\mathbf{3}}] \cdot 2(\text{THF})$  zeigt.



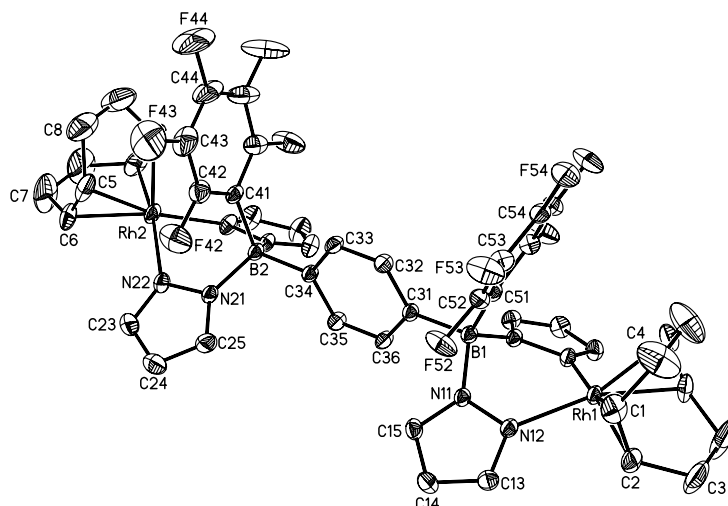


Abbildung 2.8.4 Molekülstruktur von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  im ORTEP-Plot; 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sowie die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

In der in Abb. 2.8.4 dargestellten Struktur sind die  $\pi$ -Systeme der beiden Pentafluorphenylringe einander zugewandt. Die Phenylenbrücke, die in einer durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene liegt, steht auf den durch die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe gebildeten Ebenen orthogonal. Die konformationellen Unterschiede zu  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{3}] \cdot 2(\text{THF})$  sind wahrscheinlich auf Effekte der Kristallpackung zurückzuführen. Die Pentafluorphenyleinheiten eines Moleküls von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  bilden kurze intermolekulare Kontakte zu den Protonen an Position 3 der Pyrazolyringle eines benachbarten Komplexes ( $F_{\text{meta}} \cdots \text{H} = 2.502 \text{ \AA}$ , Winkel  $\text{F-H-C} = 125.21^\circ$ ) sowie zu den Phenylenbrücken einer dritten Einheit ( $F_{\text{para}} \cdots \text{H} = 2.439 \text{ \AA}$ , Winkel  $\text{F-H-C} = 136.63^\circ$ ). Zusätzlich liegt ein  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ring von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  koplanar zur Pentafluorphenyleinheit eines benachbarten Moleküls, wodurch gegenseitige  $\text{C}_{\text{para}}\text{-F}_{\text{para}}$ -Wechselwirkungen ausgebildet werden ( $\text{C-F} = 3.651 \text{ \AA}$ ).

Wie bereits beim Vergleich der Liganden  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{3}]$  und  $\text{Li}_2([\text{12}]\text{Krone-4})_2[\underline{6}]$  festgestellt, ergeben sich auch bei  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  deutlich längere  $\text{B-C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen ( $\text{B(1)-C(51)} = 1.662(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{B(2)-C(41)} = 1.657(4) \text{ \AA}$ ) als im Fall des Phenylderivats  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{3}] \cdot 2(\text{THF})$  ( $\text{B(1)-C(41)} = 1.618(6) \text{ \AA}$ , Tab. 2.8.1). Tab. 2.8.2 fasst wichtige Bindungslängen von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  zusammen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
B(1)-N(11)	1.570(2)	N(12)-Rh(1)-N(12A)	87.6(1)
B(2)-N(21)	1.568(3)	N(22)-Rh(2)-N(22A)	87.6(1)
B(1)-C(51)	1.662(4)	N(11)-B(1)-N(11A)	105.9(2)
B(2)-C(41)	1.657(4)	N(21)-B(2)-N(21A)	105.4(2)
Rh(1)-N(12)	2.0978(17)	C(31)-B(1)-C(51)	112.7(2)
Rh(2)-N(22)	2.0974(19)	C(34)-B(2)-C(41)	110.4(2)
Rh(1)-COG(C(1)-C(2))	2.034	N(11)-B(1)-C(31)-C(32)	-121.68(15)
Rh(2)-COG(C(5)-C(6))	2.033	N(21)-B(2)-C(34)-C(35)	58.50(16)

Tabelle 2.8.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}] \times 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ; A = x, 1-y,z.

Um zu untersuchen, ob die Komplexe  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{3}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{6}]$  katalytische Aktivität in der Polymerisation von Phenylacetylen zeigen, wurden sie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit etwa 100 Äquivalenten Phenylacetylen versetzt. Die nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur durchgeführten NMR-Kontrollmessungen der hellgelben Lösungen zeigten ausschließlich die Signale von Phenylacetylen. Diese Ergebnisse stützen die in der Literatur postulierte Aussage, Rhodium-Skorpionatkomplexe *ohne* sterisch anspruchsvolle Pyrazolylsubstituenten seien katalytisch inaktiv.

Um im nächsten Schritt sterisch anspruchsvolle Pyrazolylreste tragende ditope Heteroskorpionate zu synthetisieren, wurden die Liganden  $\text{Li}_2[\underline{5}]$  und  $\text{K}_2[\underline{7}]$  in der gleichen Art und Weise wie  $\text{Li}_2[\underline{3}]$  und  $\text{Li}_2[\underline{6}]$  mit  $(\text{Rh}(\text{Cl})(\text{cod}))_2$  umgesetzt.<sup>[83]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigten eine Vielzahl von Signalen, die die Summe der für die Zielverbindung erwarteten Resonanzen weit überstieg. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutete auf vierfach koordinierte Borzentren hin. Um eine Auftrennung des vermuteten Produktgemisches zu erreichen, wurden Extraktionen mit Toluol, Hexan und Dichlormethan durchgeführt. Diese lieferten allerdings keine reineren Fraktionen.

Aus diesem Grund wurde die hypothetische Verbindung  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{7}]$  ohne weitere Aufreinigung in Dichlormethan mit Phenylacetylen umgesetzt. Bei Zugabe des Alkins zeigte sich sofort eine intensive Rotfärbung des Reaktionsansatzes. Die Lösung wurde im Anschluss 18 h gerührt und dann mit Methanol versetzt, wodurch ein gelber Feststoff erhalten wurde. Die Synthese, die Aufreinigung sowie die Lagerung des Produkts erfolgte unter Luft- und

Lichtausschluss, da Poly(phenylacetylen) andernfalls zu Abbau- bzw. Vernetzungsreaktionen neigt.<sup>[96-99]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Feststoffs zeigten drei charakteristische Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 5.84$  (Singulett, 1H), 6.63 (Dublett, 2H) und 6.91-6.99 (Multipllett, 3H), die eine eindeutige Klassifizierung als *cis-transoid*-verknüpftes Poly(phenylacetylen) zuließen.<sup>[40, 100]</sup>

Nachdem diese Ergebnisse eine ausgeprägte katalytische Aktivität des eingesetzten Stoffgemisches ausgewiesen hatten, konnte letztlich doch noch eine Komponente in einkristalliner Form isoliert werden, bei der es sich um den in Abb. 2.8.5 dargestellten Rhodiumkomplex **22** handelt.

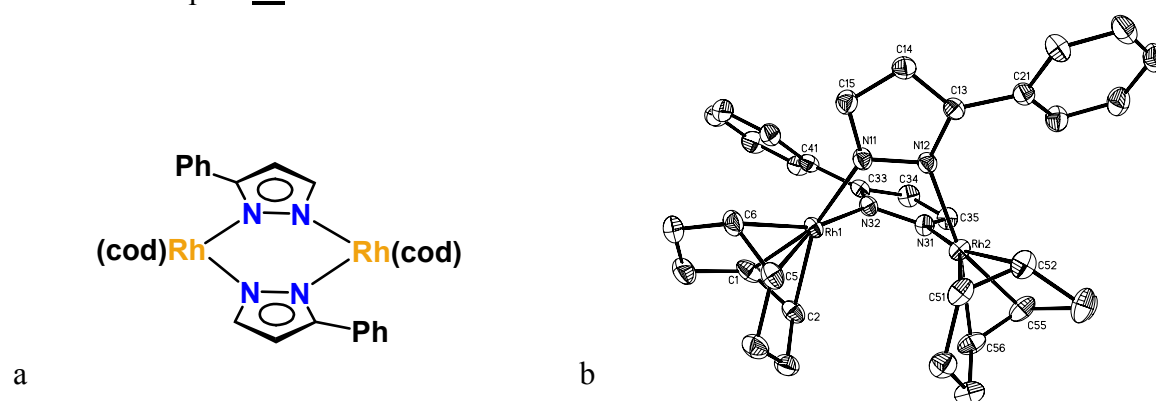


Abbildung 2.8.5 Formelbild von **22** (a) und Molekülstruktur von **22A** im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen (b).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Da die Strukturparameter der beiden Moleküle im Rahmen der Fehlertoleranz übereinstimmen, wird hier nur die Struktur **22A** diskutiert.

In der Festkörperstruktur von **22A** überbrücken zwei Phenylpyrazolideinheiten zwei  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Ionen, wodurch ein Sechsring in Bootkonformation entsteht, in dem die Rhodiumionen einen Abstand von 3.207 Å einnehmen. Durch je zwei weitere  $\eta^2$ -Bindungen zu Cyclooctadiengruppen liegen quadratisch-planar koordinierte Metallzentren vor. Die Phenylringe der Pyrazolideinheiten sind jeweils auf unterschiedliche Rhodiumzentren ausgerichtet. Insgesamt stimmen vergleichbare Bindungslängen und -winkel von **22A** gut mit den bei  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ **[3]** und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ **[6]** beobachteten Werten überein. In Tab. 2.8.3 sind wichtige Daten der Festkörperstruktur von **22A** zusammengefasst.

Die Reaktion von  $\text{Li}_2$ **[5]** mit  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  lieferte ebenfalls Kristalle der Verbindung **22**, diesmal als THF-Addukt **22**×THF. Die Strukturparameter von **22**×THF (hexagonale Raumgruppe *P*65, sechs Moleküle in der asymmetrischen Einheit) sind mit denen des oben

beschriebenen Moleküls **22<sub>A</sub>** nahezu identisch, sodass an dieser Stelle keine separate Diskussion erfolgt.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Rh(1)-N(11)	2.085(3)	Rh(2)-N(12)	2.093(3)
Rh(1)-N(32)	2.116(3)	Rh(2)-N(31)	2.079(3)
Rh(1)-COG(C(1)-C(2))	2.040		
Rh(1)-COG(C(5)-C(6))	2.021	Winkel [°]	
Rh(2)-COG(C(51)-C(52))	2.036	N(11)-Rh(1)-N(32)	87.41(11)
Rh(2)-COG(C(55)-C(56))	2.018	N(12)-Rh(2)-N(31)	87.30(11)

Tabelle 2.8.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22<sub>A</sub>**.

Um aufzuklären, ob das Zersetzungsprodukt **22** für die katalytische Aktivität des oben erwähnten Stoffgemisches verantwortlich ist, wurde zunächst eine gezielte Synthese von **22** mittels Reaktion von (Rh(Cl)(cod))<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten Lithium(3-Phenylpyrazolid) vorgenommen. **22** zeigte sich auf diesem Weg als in hohen Ausbeuten (93 %) analysenrein zugänglich.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22** liefert für die Cyclooctadienringe acht Signale mit Multiplettaufspaltung. Während die Phenylringe drei Signale im Integralverhältnis 2:4:4 ergeben, kommen die Protonen der Pyrazolylgruppen als Dubletts bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.23$  (H-4) und  $\delta(^1\text{H}) = 6.23$  (H-5) mit Kopplungskonstanten von jeweils 2.0 Hz zur Resonanz. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die für **22** vorgeschlagene Struktur. Einkristalline Proben von **22**×THF wurden im Anschluss mit Phenylacetylen umgesetzt. Die Verbindung zeigte ausgeprägte katalytische Aktivität und lieferte Poly(phenylacetylen) in einer Ausbeute von 94 %. Abb. 2.8.6 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, die durch GPC-Messungen ermittelte Molekulargewichtsverteilung sowie die Polydispersitätswerte ( $M_w/M_n$ ) des erhaltenen Polymers. Die drei charakteristischen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifizieren das Produkt als *cis-transoides* Poly(phenylacetylen). Die Polydispersitätswerte des mit **22**×THF dargestellten Polymers liegen mit  $M_w/M_n = 4.63$  im Vergleich zu den durch mononukleare Heteroskorpionate gewonnenen Polymeren ( $M_w/M_n \sim 2.4$ ) etwas höher, allerdings konnten die Angaben der entsprechenden Literaturstelle von uns nicht experimentell bestätigt werden.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Polymerisation von Phenylacetylen unter Verwendung des nach Literaturvorschrift synthetisierten mononuklearen Rhodiumskorpionats H<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>Rh(cod) lieferte in unseren Händen  $M_w/M_n = 4.60$ .

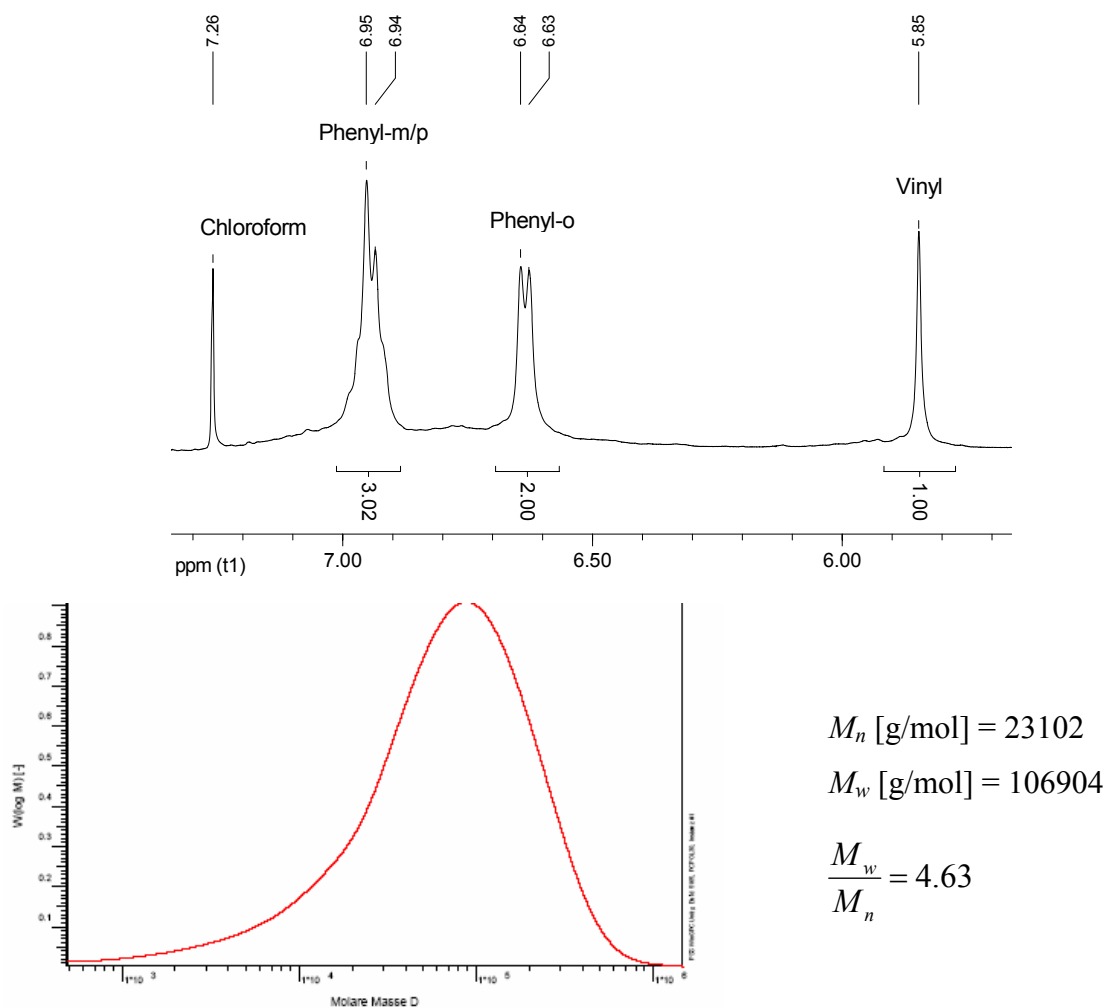


Abbildung 2.8.6 Polymeranalytische Daten des durch **22**×THF dargestellten Poly(phenylacetylen)s.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Umsetzungen der Phenylpyrazolyl-substituierten Heteroskorpionate  $\text{Li}_2[\mathbf{5}]$  und  $\text{K}_2[\mathbf{7}]$  mit  $(\text{Rh}(\text{Cl})(\text{cod}))_2$  nicht zu Rhodium-Skorpionatkomplexen führen, sondern die Zersetzung der Liganden unter Ausbildung des Rhodium-Pyrazolidkomplexes **22** zur Folge haben. Dieser zeigt eine ausgeprägte Aktivität in der regioselektiven Polymerisation von Phenylacetylen. Detailliertere Untersuchungen dieser Polymerisationsreaktion durch Dr. Songsong Bao aus unserer Arbeitsgruppe haben ergeben, dass auch das mit einer *tert*Butyl-substituierte Derivat  $(\text{Rh}(\text{pz}^{3-t\text{Bu}})(\text{cod}))_2$  sowie der Stammkomplex  $(\text{Rh}(\text{pz})(\text{cod}))_2$  katalytische Aktivität zeigen.

Die Komplexe des Typs **22** sind darüber hinaus in der Lage, *para*-silylsubstituierte Phenylacetylene zu polymerisieren. Diese Transformation konnte bisher nur mit wenigen Katalysatoren bewerkstelligt werden.<sup>[101, 102]</sup> **22** stellt somit einen einfach zugänglichen und sehr effizienten Katalysatortyp dar, dessen Potenzial weitere Untersuchungen rechtfertigt.

## 2.9 Darstellung makrozyklischer Übergangsmetallkomplexe auf der Grundlage partiell hydrolysierter Heteroskorpionatliganden

In den Komplexen **N**, **O** und **[4]Cl** (vgl. Kap. 1.3 bzw. 2.1) bindet jeweils ein ditoper Skorpionatligand zusammen mit einer weiteren verbrückenden Einheit zwei Metallionen in makrozyklische Strukturen ein. Prinzipiell sollten mit diesen Liganden auch Komplexe darstellbar sein, bei denen zwei Ligandmoleküle mit zwei Metallionen das in Abb. 2.9.1 skizzierte Strukturmotiv **I** ausbilden. Solche Makrozyklen lassen interessante Eigenschaften erwarten, da ihre Molekülgerüste Hohlräume aufweisen, die kleinere Substratmoleküle aufnehmen und durch Bindung an die Metallzentren für weitere Umsetzungen aktivieren könnten.<sup>[103]</sup>

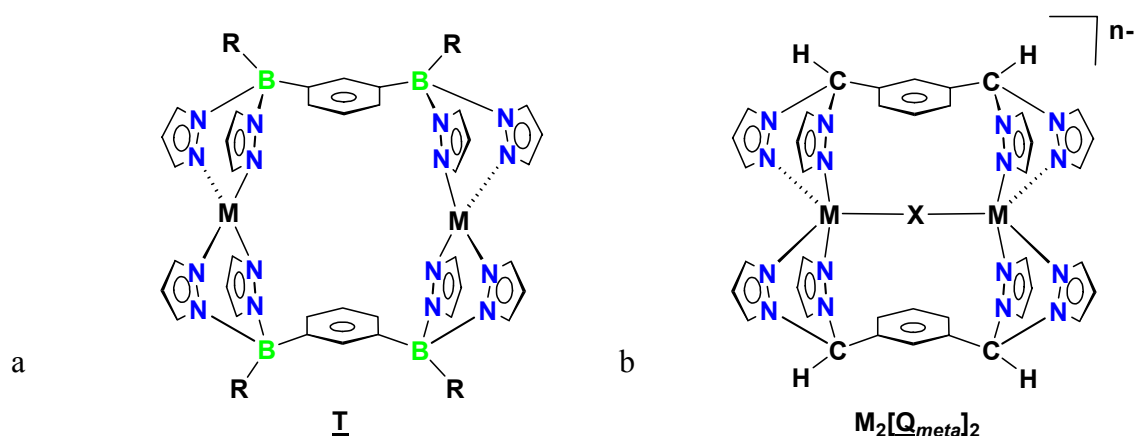


Abbildung 2.9.1 Hypothetische Struktur eines Bis(pyrazol-1-yl)borat-basierten Makrozyklus **I** (a), Struktur der Metallamakrozyklen  $M_2[Q_{meta}]_2$  ( $M = Ag^I$ :  $X = O$ ,  $n = 2$ ;  $M = Fe^{II}$ :  $X = F$ ,  $n = 3$ ;  $M = Zn^{II}$ :  $X = F$ ,  $n = 3$ ) (b).

Trotz zahlreicher Umsetzungen diverser ditoper Heteroskorpionatliganden mit Übergangsmetallsalzen konnten bislang keine Komplexe des Typs **I** synthetisiert werden. Dieses Ergebnis ist besonders im Hinblick auf die Tatsache interessant, dass Metallamakrozyklen auf Basis der zu ditopen Heteroskorpionatliganden isostrukturellen ditopen Bis(pyrazol-1-yl)methane darstellbar sind, wie kürzlich vorgestellte Arbeiten der Gruppe Reger belegen. Die Reaktionen der Pyrazolylmethanliganden  $Q_{meta}$  mit  $[BF_4]^-$ - bzw.  $[PF_6]^-$ -Salzen von  $Ag^I$ ,  $Fe^{II}$  und  $Zn^{II}$  lieferten die in Abb. 2.9.1 b dargestellten Makrozyklen des Typs  $M_2[Q_{meta}]_2$ .<sup>[71, 74, 75, 104]</sup>

Durch Umsetzung des partiell hydrolysierten, *meta*-phenylenverbrückten Liganden  $Li_2[M]$  mit Eisen<sup>II</sup>-chlorid konnte der Metallamakrozyklus  $Fe_2[M]_2$ , der das in Abb. 2.9.1 a gezeigte Strukturmotiv ausbildet, von Dr. Fan Zhang dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Die erfolgreiche Synthese dieses Komplexes (Abb. 2.9.2) führte zu der Überlegung, ob makrozyklische Strukturen dieser Art auch auf Basis des entsprechenden *para*-phenylenverknüpften Heteroskorpionats zugänglich sind. Diese Fragestellung ist insbesondere deshalb von Interesse, da *meta*-phenylenverknüpfte Bis(pyrazol-1-yl)*methan*liganden ( $\underline{\mathbf{Q}}_{para}$ ) nach Komplexierung von Silber<sup>I</sup>-Ionen Koordinationspolymere ausbilden.<sup>[74]</sup>

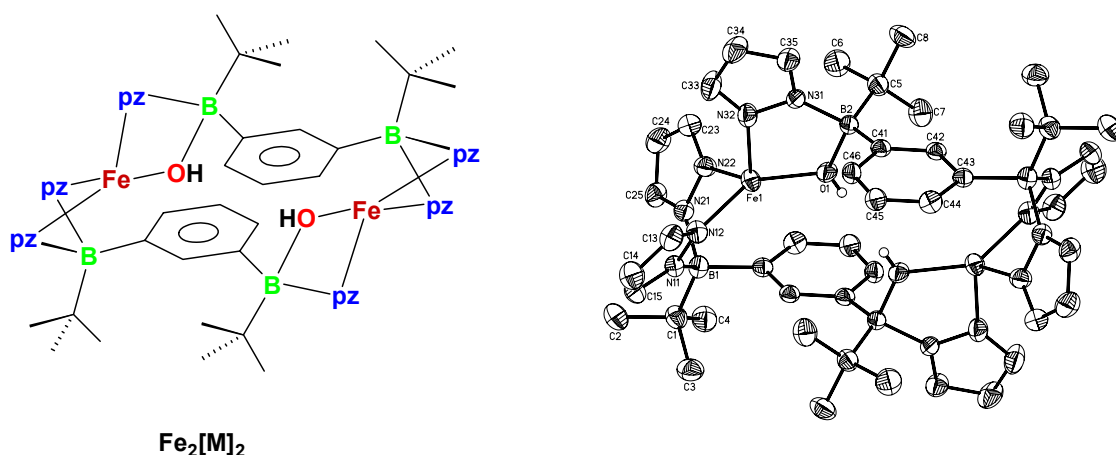


Abbildung 2.9.2 Formelbild und Struktur von  $\text{Fe}_2[\underline{\mathbf{M}}]_2$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kohlenstoff-gebundenen H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Der Ligand  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{meta}]$  ist durch gezielte partielle Hydrolyse der Verbindung  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{M}}]$  in guten Ausbeuten zugänglich. Die Anwendung einer ähnlichen Synthesemethode führte im Fall des Liganden  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  nicht zur Kristallisation des gewünschten Produkts  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{23}}]$  (vgl. Abb. 2.9.3), sondern resultierte in einem weitergehenden hydrolytischen Abbau des Molekülgerüsts. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomere liegt wahrscheinlich in den Geschwindigkeiten der Kristallbildung begründet. Bei  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{M}}]$  werden weitere Zersetzungsreaktionen durch eine schnelle Kristallisation unterbunden.  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{23}}]$  weist anscheinend eine weniger stark ausgeprägte Kristallisationsneigung auf, wodurch der Ligand länger in Lösung bleibt und so für weitere hydrolytische Spaltungen anfällig wird.

Da die Isolierung von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{23}}]$  nicht möglich war, wurde die Möglichkeit seiner *in situ*-Darstellung und Umsetzung studiert. Hierbei zeigte sich, dass der in Abb. 2.9.3 gezeigte Komplex  $\text{Co}_2[\underline{\mathbf{23}}]_2$  durch Erhitzen einer THF-Lösung von  $\text{Li}_2[\underline{\mathbf{L}}_{para}]$  in Anwesenheit von zwei Äquivalenten Wasser und nachfolgende Zugabe von zwei Äquivalenten Cobalt<sup>II</sup>-chlorid zugänglich ist (Ausbeute bezogen auf die Kristallmasse: 57 %).<sup>[105]</sup>

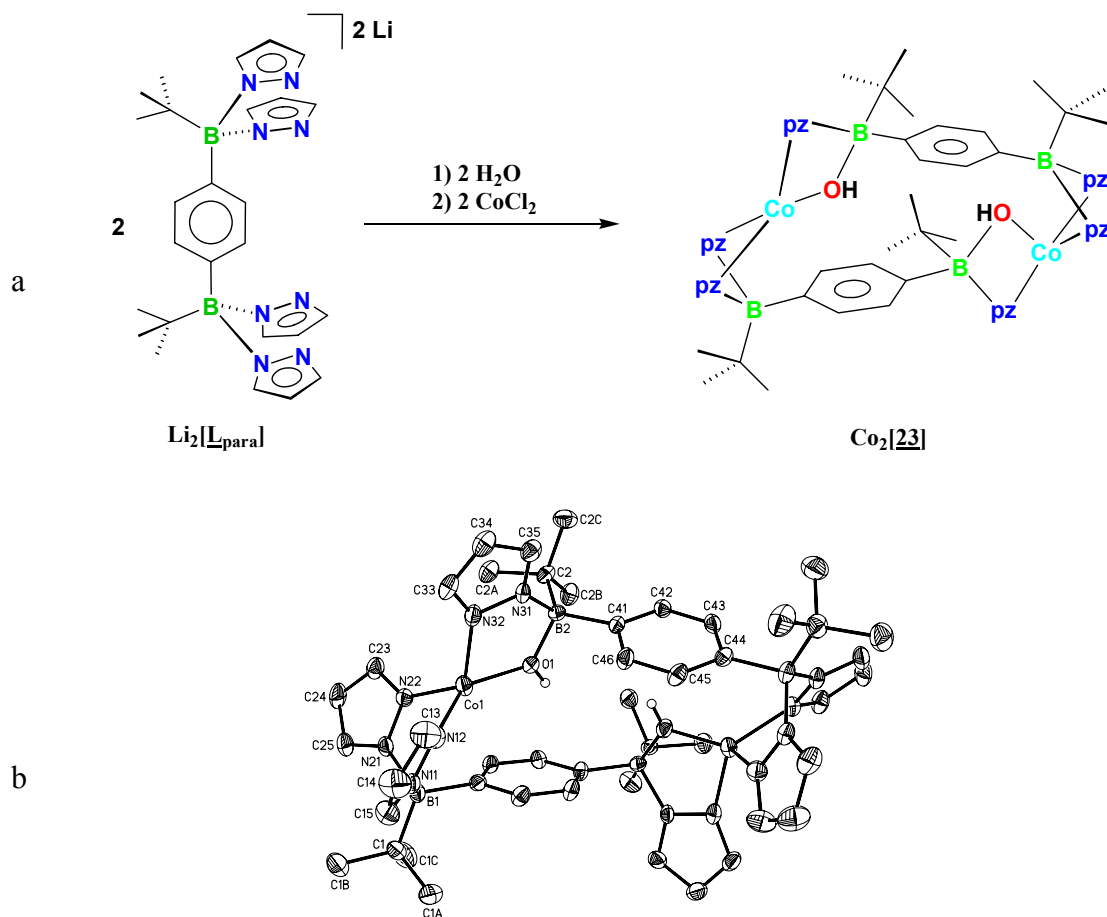


Abbildung 2.9.3 Syntheschema für  $\text{Co}_2[\text{23}]_2$  (a), Festkörperstruktur von  $\text{Co}_2[\text{23}]_2 \times \text{THF}$  im ORTEP-Plot; 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sowie das THF-Molekül sind der Übersicht halber weggelassen (b).

$\text{Co}_2[\text{23}]_2$  kristallisiert mit einem Molekül THF im Kristallgitter in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbcn$  mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der Komplex weist eine zweizählige Symmetrieachse auf.

Jedes der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen in  $\text{Co}_2[\text{23}]_2 \times \text{THF}$  wird durch drei Pyrazolylgruppen und eine Hydroxideinheit koordiniert. Vergleiche der Strukturparameter von  $\text{Co}_2[\text{23}]_2 \times \text{THF}$  mit denen des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{HB}(3-t\text{Bu}-5\text{-Mepz})_3)]^{[26]}$  und eines verwandten Calix[6]-Aren-basierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Tris(imidazolyl)-Systems<sup>[106]</sup> zeigen gute Übereinstimmungen der Bindungslängen. Um das Vorliegen einer  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}\text{-B}$ -Einheit in  $\text{Co}_2[\text{23}]_2 \times \text{THF}$  sicher auszuschließen<sup>6</sup>, wurden UV-vis- und IR-Spektren aufgenommen. Neben einer charakteristischen Bande im UV-vis-Spektrum ( $\lambda = 425\text{-}600 \text{ nm}$ ), die Feinstruktur besitzt und

<sup>6</sup> Anders als bei  $\text{Fe}_2[\text{M}]_2$  konnten bei  $\text{Co}_2[\text{23}]_2 \times \text{THF}$  die Wasserstoffatome der Hydroxideinheit nicht in der Festkörperstruktur lokalisiert werden.



einem Spin-erlaubten d-d-Übergang in einem vierfach koordinierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex<sup>[106]</sup> zugeordnet werden kann, weist auch eine scharfe Bande im IR-Spektrum ( $\tilde{\nu} = 3575 \text{ cm}^{-1}$ ) auf das Vorliegen einer  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Hydroxid-Spezies<sup>[26]</sup> hin.

Bezüglich der Bindungslängen und -winkel sind Ähnlichkeiten zwischen  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  und  $\text{Fe}_2[\mathbf{M}]_2$  zu erkennen. Durch den im Vergleich zum Ionenradius von vierfach koordiniertem *high-spin*- $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $0.77 \text{ \AA}$ )<sup>[89]</sup> kleineren Ionenradius von tetrakoordiniertem *high-spin*- $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ )<sup>[89]</sup> ergeben sich in  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  allerdings kürzere Metall-Sauerstoff- ( $\text{Co-O} = 1.946(3) \text{ \AA}$ ) und Metall-Stickstoff-Bindungen (Mittelwert  $\text{Co-N} = 2.044(2) \text{ \AA}$ ). Während in  $\text{Fe}_2[\mathbf{M}]_2$  beide Phenylenebenen koplanar angeordnet sind, bildet sich im Falle von  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  ein Interplanarwinkel von  $21.3^\circ$  aus. Unterschiede zwischen den beiden Makrozyklen bestehen auch in der Konfiguration der asymmetrischen Borzentren der Komplexe. Bei  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  weisen sie die gleiche Konfiguration auf, im Fall von  $\text{Fe}_2[\mathbf{M}]_2$  sind sie unterschiedlich konfiguriert. In beiden Komplexen kommt es durch sterische Wechselwirkungen der *tert*Butylgruppen mit den Phenylenringen zu einer Aufweitung der  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-B-C}_{\text{tBu}}$ -Winkel.

Tab. 2.9.2 fasst die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur von  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  zusammen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Co(1)-N(12)	1.994(4)	O(1)-B(2)-N(31)	100.0(3)
Co(1)-N(22)	2.005(4)	C(2)-B(2)-C(41)	121.4(4)
Co(1)-N(32)	2.031(4)	N(11)-B(1)-N(21)	104.2(3)
Co(1)-O(1)	1.946(3)	C(1)-B(1)-C(44A)	112.6(4)
B(1)-N(11)	1.594(6)	C(2)-B(2)-C(41)-(42)	-7.4(7)
B(2)-O(1)	1.532(6)	C(1)-B(1)-C(44A)-C(43A)	86.2(5)

Tabelle 2.9.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$ ; A = -x + 1, y, -z + 3/2.

Der Vergleich der Strukturen von  $\text{M}_2[\mathbf{Q}_{\text{meta}}]_2(\text{BF}_4)_3$ ,  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2 \times \text{THF}$  und  $\text{Fe}_2[\mathbf{M}]_2$  liefert Anhaltspunkte dafür, weshalb ditope Bis(pyrazol-1-yl)borate im Gegensatz zu ihren partiell hydrolysierten Derivaten weniger bereitwillig makrozyklische Komplexe des Typs **I** ausbilden.

Die Festkörperstruktur der Bis(pyrazol-1-yl)*methan*-basierten Makrozyklen  $\text{M}_2[\mathbf{Q}_{\text{meta}}]_2(\text{BF}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ ; Abb. 2.9.1) zeigt, dass in diesem Fall die beiden Metallionen, durch Fluoridliganden überbrückt, in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre vorliegen. Die Fluoridionen wurden dabei nicht zur Reaktionslösung zugegeben, sondern stammen aus

der Zersetzung von  $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen im Zuge der Synthesen der Makrozyklen. Dies legt die Deutung nahe, dass die Anwesenheit der Halogenidionen für die Bildung der Zyklen zwingend notwendig ist. Makrozyklische Komplexe divalenter Metallionen wie  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oder  $\text{Co}^{\text{II}}$ , die auf phenylenverbrückten *Heteroskorpionaten* basieren und *keine* Halogenidbrückenliganden einbauen können, sollten folglich nur dann zugänglich sein, wenn die Geometrie der Ligandengerüste tetraedrische Koordinationssphären ermöglicht. Bei  $\text{Co}_2[\textbf{23}]_2 \times \text{THF}$  und  $\text{Fe}_2[\textbf{M}]_2$  ergeben sich zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxidgruppen und den Schwerpunkten der Phenylenringe (COG) des jeweils anderen Liganden Abstände von 3.05 Å ( $\text{Co}_2[\textbf{23}]_2 \times \text{THF}$ ) und 3.03 Å ( $\text{Fe}_2[\textbf{M}]_2$ ). Der Austausch der Hydroxideinheiten gegen Pyrazolylgruppen würde daher in diesen Fällen zu einer starken Repulsion zwischen den Phenylenbrücken und den Pyrazolylringen führen, wodurch die Bildung der benötigten tetraedrischen Koordinationssphären nicht mehr möglich sein sollte.

### 3 Zusammenfassung

Poly(pyrazol-1-yl)borate, die sogenannten Skorpionate, repräsentieren eine der etabliertesten Ligandenklassen in der Koordinationschemie und finden aufgrund ihrer Vielseitigkeit zahlreiche Anwendungen. In den letzten Jahren hat sich ein besonderes Interesse an Bis- und Tris(pyrazol-1-yl)boratliganden entwickelt, die mehrere Skorpionateinheiten im selben Molekül vereinen und dadurch kooperative Effekte zwischen den Metallionen fördern. Diese Liganden können sowohl Einsatz in der homogenen Katalyse als auch in den Materialwissenschaften finden. Die bisher in unserer Arbeitsgruppe entwickelten ditopen Bis(pyrazol-1-yl)borate des Typs **L** (Abb. 3.1) weisen allerdings eine recht hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, deren Ursache wahrscheinlich im elektronenschiebenden Charakter und der Raumerfüllung der Alkylsubstituenten begründet liegt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher zunächst die ditopen Skorpionatliganden  $M_2[3]$  und  $M_2[6]$  mit Phenyl- und Pentafluorphenylsubstituenten dargestellt, die in darauf folgenden Hydrolysestudien eine im Vergleich zu **L** erheblich höhere Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit zeigten.

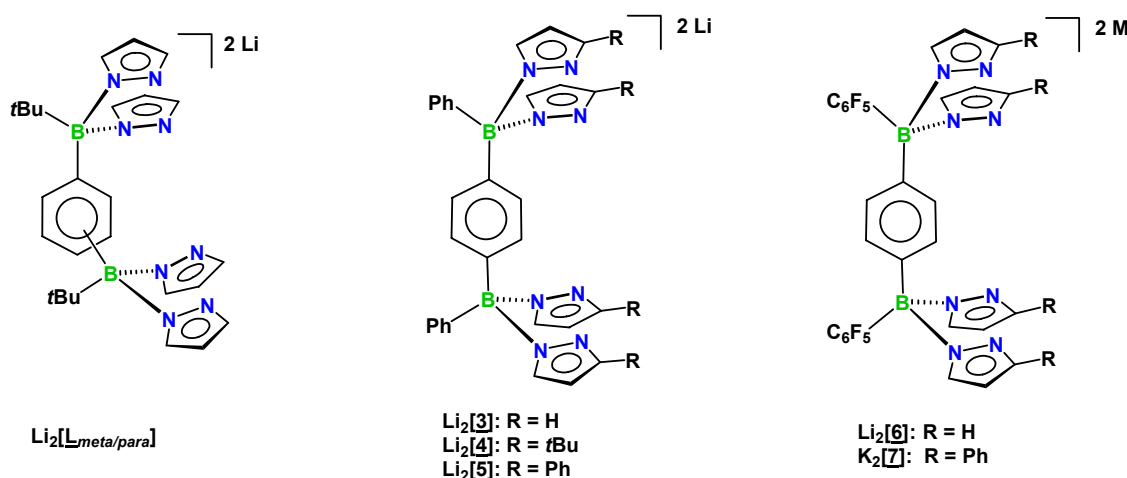


Abbildung 3.1 Strukturen der ditopen Heteroskorpionatkomplexe  $Li_2[\underline{L}_{meta/para}]$  und  $M_2[3]$ - $M_2[7]$ .

Die Umsetzungen der Liganden  $Li_2[\underline{L}_{para}]$  (Dissertation Dr. Susanne Bieller; Frankfurt 2005) und  $Li_2[6]$  mit  $Mn^{II}$ -chlorid verdeutlichten, dass sich das  $C_6F_5$ -substituierte Heteroskorpionat auch in Bezug auf sein koordinationschemisches Verhalten vom *tert*Butyl-substituierten Liganden unterscheidet. Während  $Li_2[\underline{L}_{para}]$  mit  $MnCl_2$  zu einem chlorid-überbrückten, makrozyklischen, dinuklearen Mangankomplex reagiert, wird mit  $Li_2[6]$  das in Abb. 3.2 dargestellte Koordinationspolymer  $\{(MnCl_2)_2(Li(THF)_3)_2[6]\}_\infty$  erhalten. Die Ladung der anionischen Polymerkette wird durch Lithium-Gegenionen ausgeglichen.

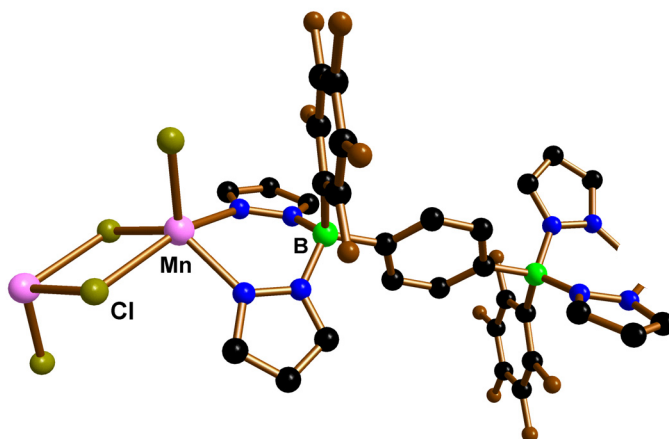


Abbildung 3.2 Ausschnitt aus der Polymerstruktur von  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\mathbf{6}]\}_\infty$ .

Um die Bildung von diskreten Komplexen einerseits bzw. von Koordinationspolymeren andererseits gezielt steuern zu können, wurden die mit sterisch anspruchsvollen Pyrazolylsubstituenten versehenen Liganden  $\text{M}_2[\mathbf{4}]$ ,  $\text{M}_2[\mathbf{5}]$  und  $\text{M}_2[\mathbf{7}]$  (Abb. 3.1) dargestellt. Im Zuge der Kristallisation von  $\text{Li}_2[\mathbf{4}]$  zeigte sich, dass diese Verbindung eine hohe Affinität für Chloridionen besitzt. Auch in Anwesenheit eines Überschusses Kronenether führen Spuren des Halogenids zur Ausbildung des in Abb 3.3 gezeigten dinuklearen, chlorid-verbrückten Lithiumkomplexes  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}]$ . Die ausgeprägte Komplexbildungstendenz lässt  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}]$  im Hinblick auf die Entwicklung von Anionenrezeptoren interessant erscheinen.

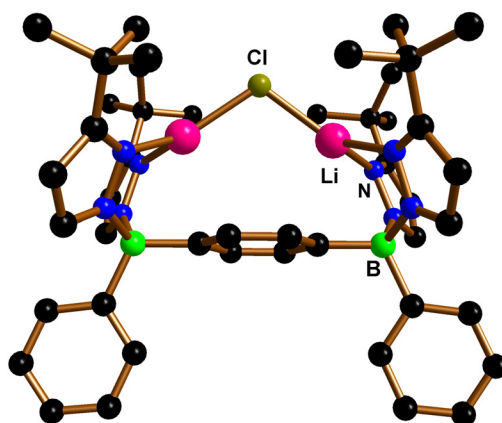


Abbildung 3.3 Molekülstruktur des dinuklearen, chlorid-verbrückten Lithiumkomplexes  $\text{Li}_2\text{Cl}[\mathbf{4}]$ .

Komplexe, in denen zwei Metallionen durch *zwei* Heteroskorpionatliganden in eine makrozyklische Struktur eingebunden werden ( $\mathbf{I}_{\text{metal/para}}$  in Abb. 3.4), konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert werden. Ein Hinweis, warum dieses Strukturmotiv ungünstig sein könnte, wurde durch die Charakterisierung des auf einem partiell hydrolysierten Derivat von  $\text{Li}_2[\mathbf{L}_{\text{para}}]$  beruhenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Makrozyklus  $\text{Co}_2[\mathbf{23}]_2$  erhalten. Die Analyse der

Strukturparameter dieser Verbindung deutet an, dass die Bildung eines Makrozyklus' im Fall der unhydrolysierten Heteroskorpionate aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den Pyrazolylingen und der Phenylenbrücke benachteiligt sein sollte.

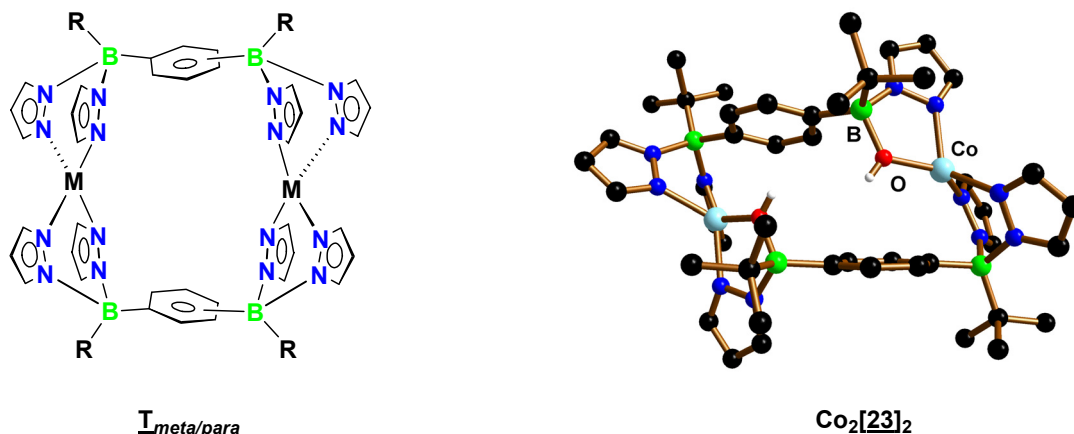


Abbildung 3.4 Formelbild des hypothetischen Makrozyklus'  $T_{meta/para}$ ; Molekülstruktur von  $Co_2[23]_2$ .

Obwohl zwischen Aryl- und Alkyl-basierten Heteroskorpionaten erhebliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Neigung zur hydrolytischen Zersetzung erkennbar sind, zeigen beide Ligandentypen ähnliche Labilitäten gegenüber der stark Lewis-aziden Verbindung Brommanganpentacarbonyl. Die Reaktionen von  $Li_2[L_{para}]$ ,  $Li_2[3]$  und  $Li_2[6]$  mit  $Mn(CO)_5Br$  führten zur Spaltung von B-N-Bindungen, die in allen drei Fällen durch Kristallisation des in Abb. 3.5 gezeigten, pyrazolid-verbrückten  $Mn^I$ -Carbonylkomplexes **21** dokumentiert werden konnte.

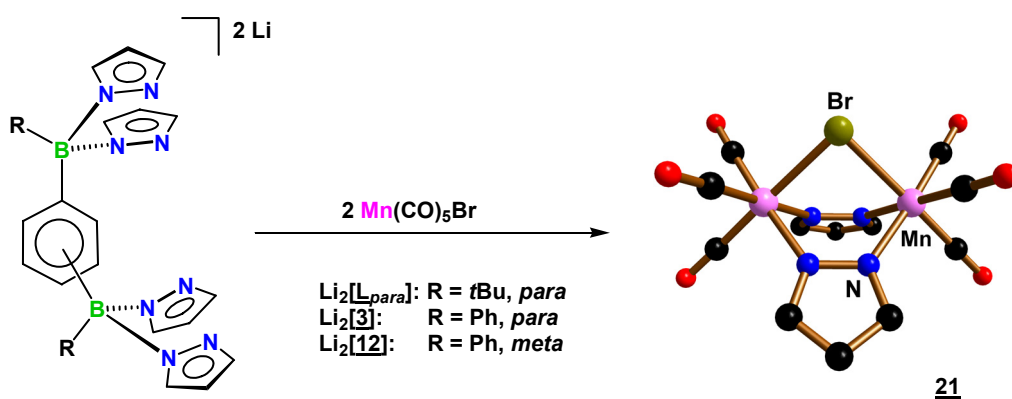


Abbildung 3.5 Zersetzung der Liganden  $Li_2[L_{para}]$ ,  $Li_2[3]$  und  $Li_2[6]$ , Molekülstruktur des Pyrazolidkomplexes **21**.

Im Gegensatz zu den Heteroskorpionatliganden zeigen oligotope phenylenverknüpfte Homoskorpionate keine Tendenz, sich unter dem Einfluss von  $Mn(CO)_5Br$  zu zersetzen.

Reaktionen der di- und tritopen Tris(pyrazol-1-yl)borate  $\text{Li}_2$ [**15**],  $\text{Li}_2$ [**16**] und  $\text{Li}_3$ [**18**] lieferten die in Abb. 3.6 dargestellten Mangantricarbonylkomplexe  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**15**],  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**16**] und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3$ [**18**] in guten Ausbeuten.

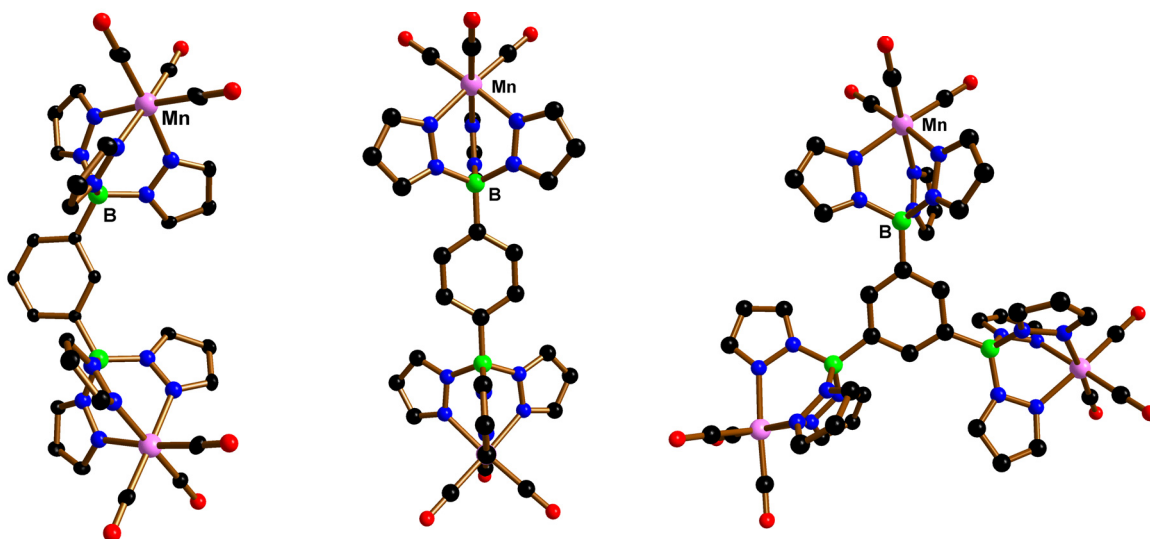


Abbildung 3.6 Molekülstrukturen der Mangankomplexe  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**15**],  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$ [**16**] und  $(\text{Mn}(\text{CO})_3)_3$ [**18**].

Neben der Darstellung dieser, für materialwissenschaftliche Fragestellungen (Koordinationspolymere, Metallorganische Netzwerke) interessanten Liganden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch der Frage nachgegangen, ob die Verknüpfung zweier Heteroskorpionateinheiten Auswirkungen auf die katalytische Aktivität entsprechender Rhodium-Cyclooctadien-Komplexe in der Polymerisation von Phenylacetylen hat. Sterisch anspruchsvolle Pyrazolylsubstituenten tragende *monotope* Rhodium-Cyclooctadien-Skorpionatkomplexe konnten in dieser Reaktion bereits erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt werden und lieferten regioselektiv *cis-transoid*-verknüpftes Poly(phenylacetylen). Zunächst wurden die in Abb. 3.7 dargestellten Rhodiumkomplexe  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ [**3**] und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ [**6**] von Bis(pyrazol-1-yl)boraten, die keine sterisch anspruchsvollen Pyrazolylsubstituenten tragen, synthetisiert.

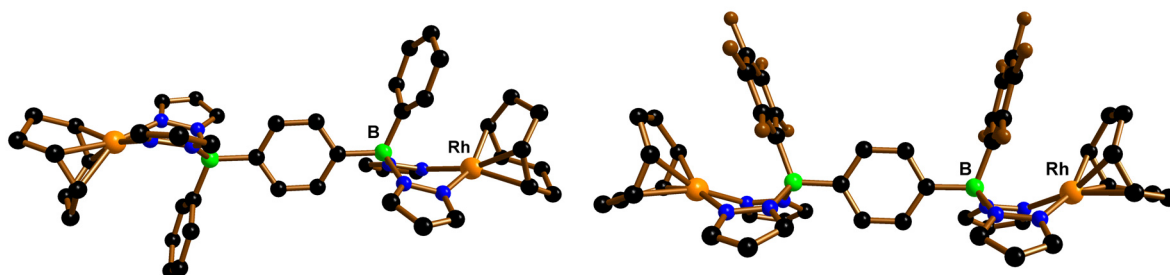


Abbildung 3.7 Molekülstrukturen der Rhodiumkomplexe  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ [**3**] und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2$ [**6**].

Ähnlich wie der analoge einkernige Komplex  $\text{Rh}(\text{cod})[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$  zeigten  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\text{3}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\text{6}}]$  keinerlei katalytische Aktivität. Daher sollten im Anschluss die mit Phenylpyrazolylgruppen ausgestatteten Derivate  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\text{5}}]$  und  $(\text{Rh}(\text{cod}))_2[\underline{\text{7}}]$  synthetisiert und im katalytischen Prozess eingesetzt werden.

Im Verlauf dieser Experimente stellte sich heraus, dass die Reaktionen der Alkalimetallskorpionate  $\text{Li}_2[\underline{\text{5}}]$  und  $\text{K}_2[\underline{\text{7}}]$  mit  $(\text{Rh}(\text{Cl})(\text{cod}))_2$  nicht zu den Zielverbindungen, sondern zur Zersetzung der Ligandgerüste führen. In beiden Fällen konnte das Abbauprodukt 22 isoliert werden (Abb. 3.8).

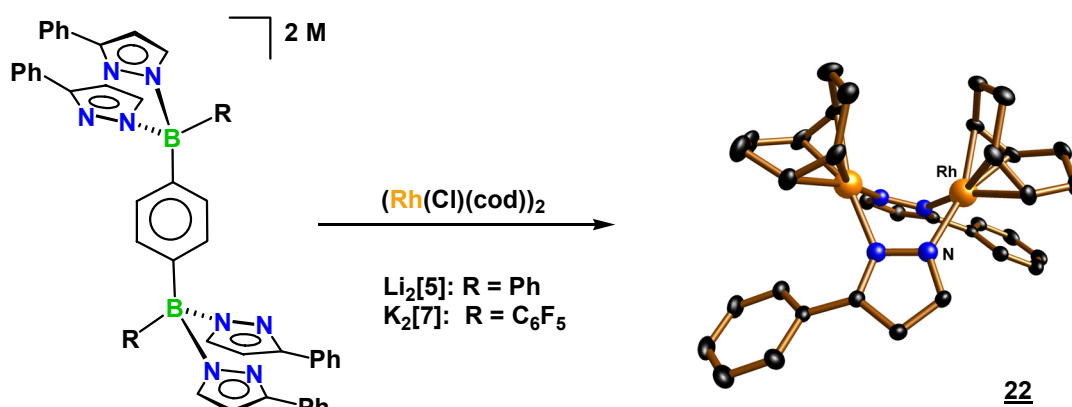


Abbildung 3.8 Zersetzung der Skorpionatliganden  $\text{Li}_2[\underline{\text{5}}]$  und  $\text{K}_2[\underline{\text{7}}]$  und Molekülstruktur von 22.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass 22 in der Lage ist, Phenylacetylen in guten Ausbeuten und regioselektiv (*cis-transoid*-verknüpftes Poly(phenylacetylen)) zu polymerisieren. 22 stellt somit ein gut zugängliches und leicht zu modifizierendes Katalysatorsystem dar, dessen Optimierung Thema zukünftiger Untersuchungen sein wird.

## 4 Experimentelle Daten der nicht publizierten Verbindungen

### 4.1 Darstellung von $K_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{pz}_2)_2]$ ( $K_2[\underline{6}]$ )

Zu einer Mischung aus Pyrazol (0.25 g, 3.71 mmol) und Kaliumpyrazolid (0.39 g, 3.71 mmol) wird eine Lösung von  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{NMe}_2))_2$  (0.96 g, 1.85 mmol) in 30 ml Toluol gegeben. Der Reaktionsansatz wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der aus der farblosen Lösung ausgefallene Feststoff wird über eine Schlenkfritte abfiltriert, mit 50 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.24 g (86 %). Elementaranalyse für  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{K}_2\text{N}_8$  [778.30]  $\times$   $\text{H}_2\text{O}$  [18.02]  $\times$  5 THF [72.11]; berechnet: C, 51.91; H, 5.05; N, 9.69. gefunden: C, 51.44; H, 5.09; N, 9.32.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96.3 MHz, THF- $d_8$ ): -0.2 ( $h_{1/2} = 300$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR (300.0 MHz, THF- $d_8$ ): 6.06 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, pzH-4), 7.34 (dd, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.5$  Hz, pzH-3/5), 7.36 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.45 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, pzH-3/5).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.4 MHz, THF- $d_8$ ): 103.8 (pzC-4), 134.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.6, 138.9 (pzC-3,5), n.b. (CB, CF).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.3 MHz, THF- $d_8$ ): -167.2 (m, 4F, F-*m*), -162.8 (m, 2F, F-*p*), -133.4 (m, 4F, F-*o*).



## 4.2 Darstellung von $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{tBupz})_3)_2]$ ( $\text{Li}_2[\underline{17}]$ )

Eine Mischung aus  $\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{NMe}_2)_2)_2$  (0.167 g, 0.61 mmol), *tert*Butylpyrazol (0.303 g, 2.44 mmol) und Lithium-*tert*butylpyrazolid (0.159 g, 1.22 mmol) werden mit 40 ml Toluol versetzt. Die klare Lösung wird 18 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der zurückbleibende farblose Feststoff mit 50 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.430 g (83 %).

$^{11}\text{B}$ -NMR (80.3 MHz, THF- $d_8$ ): -0.3 ( $h_{1/2} = 340$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR (300.0 MHz, THF- $d_8$ ): 1.26 (s, 54H,  $\text{CH}_3$ ), 5.89 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, pzH-4), 6.47 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, pzH-5), 7.95 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (MHz, THF- $d_8$ ):

31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 99.9 (pzC-4), 135.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 162.7 (pzC-5), n.b. (CB, CF).

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
- [2] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- [3] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1704.
- [4] R. Castro-Rodrigo, M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, 26, 4498.
- [5] S. Trofimenko, *Scorpionates- The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [6] J. C. Calabrese, S. Trofimenko, J. S. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1122.
- [7] J. S. Thompson, S. Trofimenko, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1507.
- [8] H. K. Joshi, M. E. Arvin, J. C. Durivage, N. E. Gruhn, M. D. Carducci, B. L. Westcott, D. L. Lichtenberger, J. H. Enemark, *Polyhedron* **2004**, 23, 429.
- [9] H. V. R. Dias, T. K. H. H. Goh, *Polyhedron* **2004**, 23, 273.
- [10] J. L. Kisko, T. Hascall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1929.
- [11] H. D. Bari, M. Zimmer, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3344.
- [12] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 319.
- [13] D. Roitershtein, A. Domingos, N. Marques, *Organometallics* **2004**, 23, 3483.
- [14] R. M. Silva, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10998.
- [15] H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.* **2005**, 635.
- [16] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93.
- [17] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 40.
- [18] A. Paulo, J. D. G. Correia, M. P. C. Campello, I. Santos, *Polyhedron* **2004**, 23, 331.
- [19] S. Trofimenko, *Polyhedron* **2004**, 23, 197.
- [20] S. Trofimenko, *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 1715.
- [21] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2006**, 5287.
- [22] M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9122.
- [23] S. Wang, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, H. J. Choi, Y. Ke, J. R. Long, X.-Z. You, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6066.

- [24] K. Weis, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5592.
- [25] H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 589.
- [26] C. Bergquist, T. Fillebeen, M. M. Morlok, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6189.
- [27] M. M. Diaz-Requejo, M. C. Nicasio, P. J. Perez, *Organometallics* **1998**, 17, 3051.
- [28] H. V. R. Dias, R. G. Browning, *Organometallics* **2004**, 23, 1200.
- [29] C. Slugovc, I. Padilla-Martinez, S. Sirol, E. Carmona, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 129.
- [30] R. Boaretto, G. Paolucci, S. Sostero, O. Traverso, *J. Mol. Cat. A* **2003**, 204-205, 253.
- [31] N. A. Foley, M. Lail, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics* **2007**, 26, 5507.
- [32] N. A. Foley, M. Lail, J. P. Lee, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6765.
- [33] D. P. Long, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12453.
- [34] H. Nakazawa, S. Ikai, K. Imaoka, Y. Kai, T. Yano, *J. Mol. Cat. A* **1998**, 132, 33.
- [35] M. P. Gil, J. H. Z. d. Santos, O. L. C. Jr., *J. Mol. Cat. A* **2004**, 209, 163.
- [36] M. P. Gil, O. L. C. Jr., *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 286.
- [37] D. Neher, A. Wolf, C. Bubeck, G. Wegner, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 163, 116.
- [38] R. A. Hann, D. Bloor, *Organic Materials for Nonlinear Optics, Vol. 69*, Roy. Soc. Chem., London, **1989**.
- [39] J. C. Salomone, *Polymeric Materials, Vol. 8*, CRC Press, New York, **1996**.
- [40] H. Katayama, K. Yamamura, Y. Miyaki, F. Ozawa, *Organometallics* **1997**, 16, 4497.
- [41] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086.
- [42] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 121.
- [43] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 683.
- [44] F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 431.
- [45] N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 21.
- [46] K. A. Williams, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 729.
- [47] M. Hong, *Crystal Growth & Design* **2007**, 7, 10.
- [48] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276.
- [49] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, 3.
- [50] W. Lin, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2486.
- [51] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Comm.* **2006**, 46, 4780.
- [52] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.

- [53] D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mat. Chem.* **2007**, *17*, 3154.
- [54] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [55] X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764.
- [56] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784.
- [57] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [58] H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- [59] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [60] J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842.
- [61] C. P. Brock, M. K. Das, R. P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817.
- [62] N. C. Harden, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, L. H. Rees, M. D. Ward, *New. J. Chem.* **1998**, *22*, 661.
- [63] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Barigelli, S. M. Couchman, J. S. Fleming, N. C. Harden, J. C. Jeffery, K. L. V. Mann, J. A. McCleverty, L. H. rees, S. R. Starling, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5769.
- [64] R. D. Farley, P. Hofer, J. P. Maher, J. A. McCleverty, D. M. Murphy, C. C. Rowlands, V. A. Ung, M. D. Ward, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 683.
- [65] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603.
- [66] F. F. d. Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103.
- [67] A. H. Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 1971.
- [68] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075.
- [69] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [70] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489.
- [71] D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, P. J. Pellechia, *Organometallics* **2005**, *24*, 1544.
- [72] D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5414.

- [73] D. L. Reger, R. F. Semeniuc, V. Rassolov, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 537.
- [74] D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10077.
- [75] D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, P. J. Pellechia, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10088.
- [76] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.
- [77] J. H. MacNeil, A. W. Roszak, M. C. Baird, K. F. Preston, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 4402.
- [78] T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, eingereicht.
- [79] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409.
- [80] K. Ruth, *Diplomarbeit*, Frankfurt, **2004**.
- [81] H. Nöth, B. Wrackmeyer, (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**.
- [82] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1570.
- [83] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organometal. Chem.* **2008**, eingereicht.
- [84] T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, 1923.
- [85] G. Bellachioma, G. Cardaci, V. Gramlich, A. Macchioni, F. Pieroni, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 947.
- [86] A. Albinati, M. Bovens, H. Rügger, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5991.
- [87] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982.
- [88] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [89] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 101*, de Gruyter, New York, **1995**.
- [90] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [91] G. Margraf, T. Kretz, F. F. d. Biani, F. Laschi, S. Losi, P. Zanello, J. W. Bats, B. Wolf, K. Removi-Langer, M. Lang, A. Prokofiev, W. Assmus, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1277.
- [92] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.

- [93] R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W. I. F. David, P. W. Stephens, M. Wagner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628, 310.
- [94] A. R. Schoenberg, W. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1972**, 1, 85.
- [95] H. V. R. Dias, H.-J. Kim, H.-L. Lu, K. Rajeshwar, N. R. d. Tacconi, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, *Organometallics* **1996**, 15, 2994.
- [96] S. M. A. Karim, R. Nomura, T. Masuda, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 3130.
- [97] V. Percec, J. G. Rudick, P. Nombel, W. Buchowicz, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 3212.
- [98] L. I. Tkachenko, A. P. Lisitskaya, O. S. Roshchupkina, V. A. Smirnov, S. M. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53, 1168.
- [99] C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 2497.
- [100] Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Macromolecules* **1995**, 28, 6662.
- [101] T. Kaneko, T. Yamamoto, H. Tatsumi, T. Aoki, E. Oikawa, *Polymer* **2000**, 41, 4437.
- [102] T. Aoki, H. Nakahara, Y. Hayakawa, M. Kokai, E. Oikawa, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 849.
- [103] F. C. J. M. v. Veggel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 279.
- [104] D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6609.
- [105] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594.
- [106] O. Seneque, M. Campion, M. Giorgi, Y. L. Mest, O. Reinaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1817.

## 6 Vollständige Liste der Publikationen

### 6.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. „ $\mu$ -1,2-Ethanediylbis(diphenylphosphine)- $\kappa^2$ P:P'-bis{acetato[1,2-ethanediylbis(diphenylphosphine)- $\kappa^2$ P,P']}copper(I)} diethyl ether disolvate“;  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bru Roig, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2005**, E61, m2201
2. „1,1,4,7,7-Pentamethyltriammonium-bis(hexafluorophosphate)“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bru Roig, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2005**, E61, o4367
3. „cyclo-Tris( $\mu_2$ -3-phenyl-1H-pyrazole)tricopper(I)“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2006**, E62, m1474
4. „Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium(I) $\mu_3$ -iodo-tri- $\mu_2$ -iodobis(triphenylphosphane)tricuprate(I)-2 Cu-Cu tetrahydrofuran solvate“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, m294
5. „Bis(dimethylammonium)tetrabromidomanganate(II)“  
T. Morawitz, B. Kern, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, m1433
6. „Bis(dimethylammonium)tetrachlorideferrate(II)“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, m1683
7. „Bromido(12-crown-4)lithium“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, m1923

8. „*Tris(acetonitrile)(1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamine)nickel(II)bis(hexafluoridophosphate)*“  
T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, o4551
9. „*Metallomacrocycles from chiral scorpionate ligands*”  
F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner;  
*Dalton Trans.* **2007**, 4594
10. „ *$\mu$ -Hydroxido-bis[(2,2'-bipyridine)tricarbonyl-rhenium(I)]perrhenate*“  
K. Ruth, T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte  
*Acta Cryst.* **2008**, E64, m496
11. „*A Manganese(II) Coordination Polymer with Ditopic Bis(pyrazol-yl)borate Bridges*”  
T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1409
12. „*Synthesis and Chloride Affinity of Sterically Demanding Ditopic Lithium Bis(pyrazol-1-yl)borates*”  
T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1570
13. „*Di- and Tritopic Poly(pyrazol-1-yl)borate Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity Towards  $[Mn(CO)_5Br]$* ”  
T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*Organometallics* **2008**, eingereicht
14. „ *$Rh^I$ -complexes of ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands: assessment of their catalytic activity towards phenylacetylene polymerization*“  
T. Morawitz, S. Bao, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner  
*J. Organometal. Chem.* **2008**, eingereicht



## **6.2 Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen**

1. „*Novel oligotopic (polypyrazolyl)borate ligands*“;

T. Morawitz, M. Wagner

234. National Meeting der American Chemical Society; Boston (MA), USA; 19.08.2007

2. „*Novel oligotopic (polypyrazolyl)borate ligands*“;

T. Morawitz, M. Wagner

4. Koordinationschemikertreffen; Gießen, Deutschland, 24.02.2008

## **7    Ausgewählte Veröffentlichungen**

### **7.1   „*Metallomacrocycles from ditopic chiral scorpionate ligands*”**

**Fan Zhang, Thorsten Morawitz, Susanne Bieller, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner**

*Dalton Trans.* **2007**, 4594-4598

Zusammenfassung in Kapitel 2.9

# Metallomacrocycles from ditopic chiral scorpionate ligands†

Fan Zhang, Thorsten Morawitz, Susanne Bieller, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner and Matthias Wagner\*

Received 23rd May 2007, Accepted 13th August 2007

First published as an Advance Article on the web 22nd August 2007

DOI: 10.1039/b707807b

Rare examples of heteroditopic scorpionate ligands  $[m\text{-}(\text{pz}(\text{HO})\text{B}(\text{tBu})(\text{pz}_2\text{B}(\text{tBu})\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$  ( $[2_m]^{2-}$ ) and  $[p\text{-}(\text{pz}(\text{HO})\text{B}(\text{tBu})(\text{pz}_2\text{B}(\text{tBu})\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$  ( $[2_p]^{2-}$ ) are reported. As a unique feature, both ligands possess a chiral boron centre. Treatment of  $[2_m]^{2-}$  and  $[2_p]^{2-}$  with  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}$  ions, respectively, gives the dinuclear metallomacrocycles  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_m)_2]$  and  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_p)_2]$ . The molecular structures of the colourless complex  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_m)_2]$  and the red–purple complex  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_p)_2]$  have been determined by X-ray crystallography. To meet the geometric requirements of macrocycle formation, the two asymmetric boron centres have opposite configurations in the case of  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_m)_2]$  and the same configuration in  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}2_p)_2]$ .

## Introduction

Preorganised ditopic ligands are essential building blocks for the construction of well-defined coordination polymers as well as discrete dinuclear transition metal complexes. In both cases, the aim is to bring about cooperative effects between the individual metal ions which lead to emergent properties of the aggregates that are not observable for their monometallic constituents.<sup>1,2</sup>

One focus of research in our group lies on the development of ditopic poly(pyrazol-1-yl)borate (“scorpionate”)<sup>3,4</sup> ligands. We have started with 1,1'-ferrocenylene-bridged species and successfully employed them in the preparation of heterotrimeric complexes,<sup>5,6</sup> coordination polymers,<sup>7</sup> and multiple-decker sandwich complexes.<sup>8–11</sup> Recently, we have extended our studies to ditopic scorpionates with *meta*- and *para*-phenylene backbones ( $[1_m]^{2-}$ ,  $[1_p]^{2-}$ ; Fig. 1).<sup>12–14</sup> Controlled hydrolysis of  $\text{Li}_2[1_m]$  resulted in a decent yield of  $\text{Li}_2[2_m]$  (Fig. 1) which contains a chiral boron centre.<sup>12</sup>

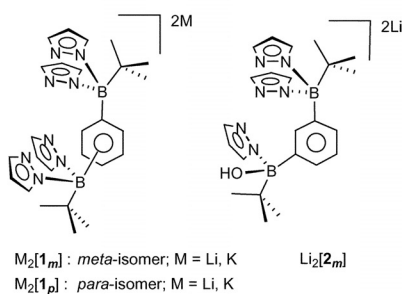


Fig. 1 Ditopic *meta*- and *para*-phenylene-bridged scorpionates  $\text{M}_2[1_m]$ ,  $\text{M}_2[1_p]$ , and  $\text{Li}_2[2_m]$ .

Up to now, two different classes of complexes have been obtained with ligands  $[1_m]^{2-}$  and  $[1_p]^{2-}$ : open-chain dinuclear

species like **A** and bridged homobimetallic complexes like **B** (Fig. 2). We have so far not been able to link two metal ions  $\text{M}^{\text{II}}$  via two ligands  $[1_m]^{2-}$  or  $[1_p]^{2-}$  which would give access to macrocyclic molecules  $[\text{M}_2(\mu\text{-}1_m)_2]$  or  $[\text{M}_2(\mu\text{-}1_p)_2]$ . This failure is all the more surprising as corresponding metallomacrocycles

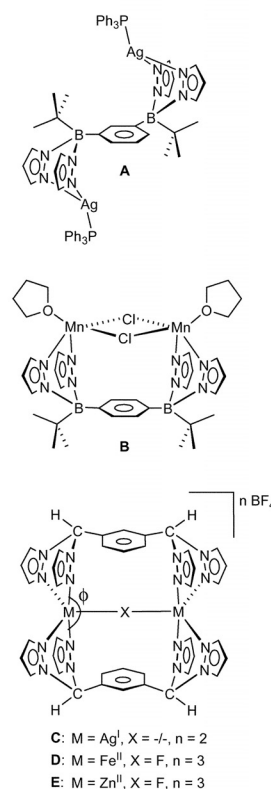


Fig. 2 Open-chain dinuclear  $\text{Ag}^{\text{I}}$  complex of  $[1_m]^{2-}$  (**A**), chloro-bridged dinuclear  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex of  $[1_p]^{2-}$  (**B**), and metallomacrocyclic complexes of ditopic *meta*-phenylene-bridged bis(pyrazol-1-yl)methane ligands (**C–E**).

Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

† CCDC reference numbers 645747 and 645748. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b707807b

containing ditopic bis(pyrazol-1-yl)methane ligands were found to be readily accessible (**C–E**; Fig. 2).<sup>15–18</sup>

The structural motif of C-type metallomacrocycles is particularly appealing for the following reasons:<sup>19</sup> (i) their framework encloses a confined space large enough to host small substrate molecules which could be activated for further reactions by coordination to one or both of the metal ions (*cf.* **D** and **E** with linear  $[\text{Fe–Fe}]^{3+}$  and  $[\text{Zn–Zn}]^{3+}$  units; a related derivative contains a four-membered  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-F})_2]^{2+}$  ring<sup>18</sup>); (ii) the rigid ligand scaffold can be used to enforce a strained coordination environment about the metal ions and thereby to bring about unusual chemical and/or physical properties.

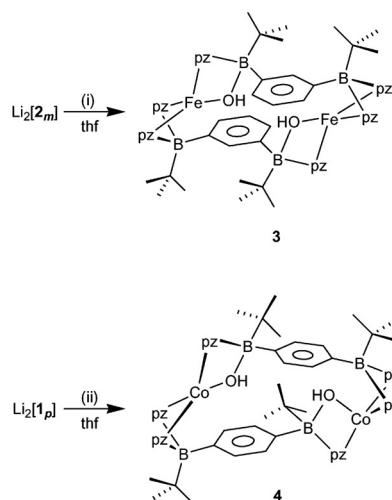
An inspection of the molecular structure of **C**<sup>17</sup> reveals that the tetracoordinated  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ions possess a rather irregular ligand sphere (position of X is unoccupied). Small chelate ring bite angles ( $85.5(1)^\circ$ ,  $86.2(1)^\circ$ ) are juxtaposed with an extremely large N–Ag–N angle  $\phi$  of  $152.3(1)^\circ$  (Fig. 2). Thus, **C** can be viewed as an essentially linear N–Ag–N complex ( $\text{Ag–N} = 2.247(4)$  Å,  $2.239(4)$  Å) which is perturbed by two significantly longer Ag–N contacts of  $2.366(4)$  Å and  $2.382(4)$  Å. In the corresponding  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  complexes **D** and **E** the situation is different because of the presence of an additional fluoride ligand which renders the metal ions pentacoordinate such that  $\phi$  is now associated with the axial positions of a trigonal bipyramid. It is important to note in this context that the bridging fluoride was not added as such but formed from  $[\text{BF}_4]^-$  decomposition during complex formation. We concluded that, in the absence of supporting small donor molecules, the formation of metallomacrocycles from  $\text{Fe}^{\text{II}}$  or  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ions and ditopic phenylene-bridged scorpionate ligands is only possible if the ligand design allows for a near-tetrahedral or trigonal pyramidal coordination environment. It therefore appeared reasonable to reduce the steric demand of  $[\text{L}_m]^{2-}$  in order to increase the chance of two of these ligands adopting a favourable mutual arrangement for metal binding within a macrocyclic framework. In our continued effort, we have chosen the (hydroxy)borate ligand  $[\text{L}_m]^{2-}$  (Fig. 1) for further complexation studies.

## Results and discussion

### Syntheses and spectroscopy

Reaction of  $\text{FeCl}_2$  with  $\text{Li}_2[\text{L}_m]\cdot\text{thf}$  in a stoichiometric ratio of 1 : 1 gave the aimed-for metallomacrocyclic **3** in the form of colourless crystals (yield: 66%; Scheme 1).

The successful synthesis of **3** led us to the question whether the macrocyclic structure is retained when the *meta*-phenylene backbone is replaced by a *para*-phenylene bridge. This question is particularly interesting in the light of work by Reger *et al.* who have not only shown that the bis(pyrazol-1-yl)methane *m*-( $\text{pz}_2\text{CH}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  can be used for the assembly of  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -containing macrocycles **C**, but also that the corresponding *para*-isomer *p*-( $\text{pz}_2\text{CH}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  tends to give coordination polymers when treated with  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ions.<sup>17</sup> Initially, our studies on the coordination chemistry of the *para*-isomer of  $\text{Li}_2[\text{L}_m]$ , *i.e.*  $[\text{p}-(\text{pz}(\text{HO})\text{BrBu})(\text{pz}_2\text{BrBu})\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ , were hampered by the fact that the hydrolytic cleavage of its precursor  $\text{Li}_2[\text{L}_p]$  is difficult to control. In the case of the *meta*-isomer  $\text{Li}_2[\text{L}_m]$ , we had solved the problem by exposing a thf solution of  $\text{Li}_2[\text{L}_m]$  to air without stirring, which resulted in the formation of single



**Scheme 1** Synthesis of the metallomacrocycles **3** and **4**. (i) +  $\text{FeCl}_2$ , thf,  $-78^\circ\text{C}$  to r.t. (ii) a) +  $\text{H}_2\text{O}$ , thf, reflux; b) +  $\text{CoCl}_2$ , thf, r.t.

crystals of  $\text{Li}_2[\text{L}_m]\cdot\text{thf}$  in about 80% yield. The ready crystallisation of  $\text{Li}_2[\text{L}_m]\cdot\text{thf}$  obviously protected the compound from further hydrolytic breakdown of its (pyrazol-1-yl)borate substituents. In the case of the *para*-isomer, however, crystallisation seems to be too slow to suppress the formation of unwanted side-products. The *in situ* preparation of  $[\text{p}-(\text{pz}(\text{HO})\text{BrBu})(\text{pz}_2\text{BrBu})\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ , immediately followed by the addition of an appropriate transition metal ion finally turned out to be a viable route to the desired compounds. We have screened numerous metal salts and obtained best results when we used  $\text{CoCl}_2$  in this reaction. In an optimized procedure, 1 equiv. of  $\text{H}_2\text{O}$  was added to a thf solution of  $\text{Li}_2[\text{L}_p]$  and the mixture briefly heated to reflux temperature. After cooling to r.t., neat  $\text{CoCl}_2$  was added to give red–purple single crystals of **4** in 57% yield (Scheme 1). In the electronic spectrum, **4** is characterised by a broad band with considerable fine structure ( $\lambda = 425\text{--}600$  nm) which is assigned to the spin-allowed d–d transition in the tetracoordinated  $\text{Co}^{\text{II}}$  ion.<sup>20</sup> In the IR spectra (KBr pellets) of **3** and **4** we find sharp and strong bands at  $\nu = 3566$   $\text{cm}^{-1}$  and  $3575$   $\text{cm}^{-1}$ , respectively, testifying to the presence of metal-coordinated HO–B ligands.<sup>21</sup>

### X-Ray crystal structure analyses†

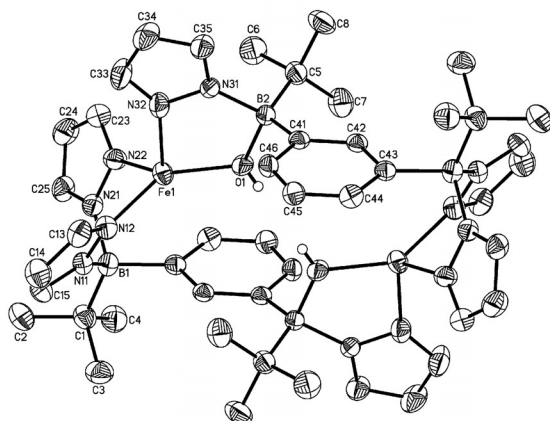
The  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -macrocyclic **3** crystallises from toluene together with 4 equiv. of solvent molecules in the triclinic space group  $P\bar{1}$ ; the  $\text{Co}^{\text{II}}$ -macrocyclic **4** crystallises from thf–hexane together with 1 equiv. of thf in the orthorhombic space group  $Pbcn$ . Details of the X-ray crystal structure analyses of **3**·4  $\text{C}_7\text{H}_8$  and **4**·thf are summarised in Table 1. Molecular structures of **3** and **4** are shown in Fig. 3 and 4; selected bond lengths and angles are listed in the corresponding figure captions.

The  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -macrocyclic **3** possesses a centre of inversion in the solid state. Each  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ion is coordinated by three pyrazolyl rings and one hydroxy group with bond lengths  $\text{Fe(1)–N(12)} = 2.038(3)$  Å,  $\text{Fe(1)–N(22)} = 2.037(2)$  Å,  $\text{Fe(1)–N(32)} = 2.058(3)$  Å, and  $\text{Fe(1)–O(1)} = 1.975(2)$  Å. The Fe–N bonds of **3** (average value =  $2.044(3)$  Å) are somewhat shorter while the Fe–O bond is



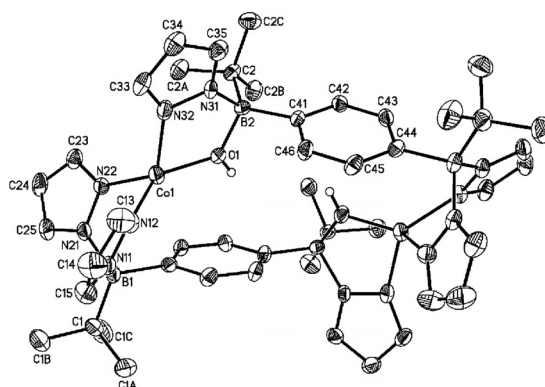
**Table 1** Crystallographic data for 3-4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and 4-thf

	3-4C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	4-thf
Formula	C <sub>74</sub> H <sub>96</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> B <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
<i>F</i> <sub>w</sub>	1340.57	1050.30
Colour, shape	Colourless, block	Red, plate
Temp/K	173(2)	173(2)
Cryst. syst.	Triclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> /Å	12.4593(18)	13.9069(12)
<i>b</i> /Å	12.9493(18)	15.2037(12)
<i>c</i> /Å	13.503(2)	25.5526(18)
<i>a</i> /°	75.167(11)	90
<i>β</i> /°	68.358(11)	90
<i>γ</i> /°	63.880(10)	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1806.7(5)	5402.7(7)
<i>Z</i>	1	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.232	1.291
<i>F</i> (000)	712	2216
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.455	0.666
Cryst. size/mm	0.27 × 0.18 × 0.12	0.27 × 0.26 × 0.13
Reflections collected	13 843	17 052
Indep. reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6336 (0.0894)	4715 (0.1161)
Data/restraints/params	6336/1/430	4715/3/317
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.797	1.084
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0457, 0.0818	0.0731, 0.1262
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0919, 0.0917	0.1195, 0.1403
Largest diff peak and hole/e Å <sup>-3</sup>	0.281 and -0.302	0.836 and -0.516



**Fig. 3** Molecular structure of 3-4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> in the solid state with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Toluene solvate molecules and most hydrogen atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), bond angles (°), torsion angles (°), and dihedral angles (°): Fe(1)–O(1) 1.975(2), Fe(1)–N(12) 2.038(3), Fe(1)–N(22) 2.037(2), Fe(1)–N(32) 2.058(3), Fe(1)···C(43<sup>#</sup>) 2.648(3), B(1)–N(11) 1.581(4), B(1)–N(21) 1.601(4), B(2)–N(31) 1.584(4), B(2)–O(1) 1.532(4), O(1)···C(41<sup>#</sup>) 3.242(3); O(1)–Fe(1)–N(12) 129.8(1), O(1)–Fe(1)–N(22) 134.2(1), O(1)–Fe(1)–N(32) 80.4(1), N(12)–Fe(1)–N(22) 92.1(1), N(12)–Fe(1)–N(32) 104.9(1), N(22)–Fe(1)–N(32) 109.2(1), N(32)–Fe(1)···C(43<sup>#</sup>) 174.5(1), N(11)–B(1)–N(21) 105.8(2), C(1)–B(1)–C(43<sup>#</sup>) 112.7(3), O(1)–B(2)–N(31) 100.6(2), C(5)–B(2)–C(41) 121.0(2); C(1)–B(1)–C(43<sup>#</sup>)–C(42<sup>#</sup>) –89.2(4), C(5)–B(2)–C(41)–C(42) –20.6(4); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(41))/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(41<sup>#</sup>)) 0.0. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #: –*x* + 1, –*y*, –*z* + 1.

significantly longer than in the related mononuclear hydroxo complex [Fe<sup>II</sup>(OH)(HB(3-*t*Bu-5-*i*Prpz)<sub>3</sub>)]<sup>22</sup> which we use for com-



**Fig. 4** Molecular structure of 4-thf in the solid state with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Thf solvate molecule and most hydrogen atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), bond angles (°), torsion angles (°), and dihedral angles (°): Co(1)–O(1) 1.946(3), Co(1)–N(12) 1.994(4), Co(1)–N(22) 2.005(4), Co(1)–N(32) 2.031(4), Co(1)···C(44<sup>#</sup>) 2.767(4), B(1)–N(11) 1.594(6), B(1)–N(21) 1.612(6), B(2)–N(31) 1.601(6), B(2)–O(1) 1.532(6), O(1)···C(42<sup>#</sup>) 3.284(6); O(1)–Co(1)–N(12) 138.6(1), O(1)–Co(1)–N(22) 119.6(1), O(1)–Co(1)–N(32) 82.2(1), N(12)–Co(1)–N(22) 93.0(2), N(12)–Co(1)–N(32) 102.4(2), N(22)–Co(1)–N(32) 122.2(2), N(32)–Co(1)···C(44<sup>#</sup>) 164.0(1), N(11)–B(1)–N(21) 104.2(3), C(1)–B(1)–C(44<sup>#</sup>) 112.6(4), O(1)–B(2)–N(31) 100.0(3), C(2)–B(2)–C(41) 121.4(4); C(1)–B(1)–C(44<sup>#</sup>)–C(43<sup>#</sup>) 86.2(5), C(2)–B(2)–C(41)–C(42) –7.4(7); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(41))/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(41<sup>#</sup>)) 21.4(1). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #: –*x* + 1, *y*, –*z* + 3/2.

parison (average value Fe–N = 2.099(5) Å; Fe–O = 1.830(8) Å). These differences can be attributed to the steric demand of the *tert*-butyl substituents, resulting in a wider chelate ring bite angle, and to the fact that the negatively charged hydroxo ligand experiences a strong electrostatic attraction to the Fe<sup>II</sup> ion in [Fe<sup>II</sup>(OH)(HB(3-*t*Bu-5-*i*Prpz)<sub>3</sub>].

A summation of the angles O(1)–Fe(1)–N(12) = 129.8(1), O(1)–Fe(1)–N(22) = 134.2(1), and N(12)–Fe(1)–N(22) = 92.1(1) gives 356.1(1)° which indicates that the N<sub>3</sub>O ligand environment of **3** is distorted trigonal pyramidal with N(32) occupying the apical position (sum of the basal angles in an ideal trigonal pyramid = 360°; sum of three angles in an ideal tetrahedron = 328.5°). We note an additional short contact of 2.648(3) Å between Fe(1) and the *m*-phenylene ipso carbon atom C(43<sup>#</sup>). The Fe(1)···C(43<sup>#</sup>) distance lies in the range of the sum (2.47 Å) of the ionic radius of tetracoordinated high-spin Fe<sup>II</sup> (0.77 Å)<sup>23</sup> and the half-thickness of benzene (1.7 Å).<sup>24</sup> We therefore assume that a fifth coordination site of Fe(1) is saturated by a weak cation-π interaction to complete a trigonal bipyramidal ligand sphere (N(32)–Fe(1)–C(43<sup>#</sup>) = 174.5(1)°).

The bond angles about B(1) deviate by a maximum of only 3.7° from the ideal tetrahedral angle of 109.5°. In contrast, the second boron atom possesses two bond angles, O(1)–B(2)–N(31) and C(5)–B(2)–C(41), which differ to a greater extent from the ideal value. O(1)–B(2)–N(31) is contracted to 100.6(2)° because it is part of a five-membered chelate ring rather than a six-membered ring (*cf.* N(11)–B(1)–N(21) = 105.8(2)°). The bond angle C(5)–B(2)–C(41) is expanded to 121.0(2)° due to steric repulsion between the bulky *tert*-butyl substituent and the *m*-phenylene ring

(C(5)–B(2)–C(41)–C(42) =  $-20.6(4)^\circ$ ). The conformation of the second boryl substituent is significantly different with a torsion angle C(1)–B(1)–C(43<sup>#</sup>)–C(42<sup>#</sup>) of  $-89.2(4)^\circ$  resulting in less steric strain at this site and consequently in a smaller bond angle C(1)–B(1)–C(43<sup>#</sup>) =  $112.7(3)^\circ$ . The two asymmetric boron atoms B(2) and B(2<sup>#</sup>) have opposite absolute configuration.

In the macrocyclic framework of **3**, the hydroxy group of one ligand molecule closely approaches the *m*-phenylene spacer of the other ligand molecule (O(1) ... C(41<sup>#</sup>) = 3.242(3) Å). It is thus obvious that replacement of the OH donor by a larger pyrazolyl ring would require substantial changes in the overall structure of the metallomacrocyclic and consequently in the arrangement of the ligands about the Fe<sup>II</sup> ions. This observation is consistent with our working hypothesis (see above) that metallomacrocyclics consisting of [L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup> (Fig. 1) and tetracoordinate metal centres M<sup>II</sup> are disfavoured on steric grounds.

The Co<sup>II</sup> macrocycle **4** possesses a twofold symmetry axis in the solid state. The distorted trigonal pyramidal N<sub>3</sub>O ligand environment of Co<sup>II</sup> in **4** closely resembles the coordination sphere of Fe<sup>II</sup> in **3**. However, since tetracoordinated high-spin Co<sup>II</sup> possesses a smaller ionic radius (0.72 Å)<sup>23</sup> than Fe<sup>II</sup> (0.77 Å),<sup>23</sup> the Co–O (1.946(3) Å) and Co–N bonds (average value = 2.010(4) Å) are slightly shorter than the Fe–O (1.975(2) Å) and Fe–N bonds (average value = 2.044(2) Å) of **3**. Comparisons of compound **4** with the mononuclear Co<sup>II</sup> hydroxo complex [Co<sup>II</sup>(OH)(HB(3-*i*Bu-5-Mepz)<sub>3</sub>)]<sup>21</sup> and with a related calix[6]arene-based tris(imidazole) system<sup>20</sup> also reveal a reasonable agreement between corresponding bond lengths. The Co(1) ... C(44<sup>#</sup>) distance of 2.767(4) Å in **4** is longer than the Fe(1) ... C(43<sup>#</sup>) contact in **3** (2.648(3) Å) so that it is unlikely that a cation-π interaction adds a major contribution to Co<sup>II</sup> complexation.

Apart from their differently substituted phenylene spacers, the ditopic ligands of **3** and **4** show very similar structural features which have already been described above.

Some dissimilarity between the two metallomacrocyclics lies, however, in the fact that the degree of pyramidalisation is higher in **3** than in **4** (Holland pyramidalisation parameters:<sup>25</sup>  $\tau = 0.69$  (**3**) 0.49 (**4**);  $\tau = 0$  for tetrahedron,  $\tau = 1$  for trigonal pyramid with flat base).

Moreover, the two asymmetric boron atoms possess opposite absolute configurations in **3** and the same configuration in **4**.

## Conclusion

Intentional and careful hydrolysis of the homoditopic phenylene-bridged scorpionate ligands [*m*-(pz<sub>2</sub>B*t*Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup>) and [*p*-(pz<sub>2</sub>B*t*Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([L<sub>p</sub>]<sup>2-</sup>) leads to the corresponding heteroditopic derivatives [*m*-(pz(HO)B*t*Bu)(pz<sub>2</sub>B*t*Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup>) and [*p*-(pz(HO)B*t*Bu)(pz<sub>2</sub>B*t*Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([L<sub>p</sub>]<sup>2-</sup>). Treatment of [L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup> and [L<sub>p</sub>]<sup>2-</sup> with Fe<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> ions, respectively, provides convenient access to the dinuclear metallomacrocyclics [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>m</sub>)<sub>2</sub>] and [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>p</sub>)<sub>2</sub>]. An inspection of the molecular structures of [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>m</sub>)<sub>2</sub>] and [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>p</sub>)<sub>2</sub>] reveals short transannular contacts between the hydroxyl groups and the phenylene bridges. It therefore seems likely that the parent homoditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands [L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup> and [L<sub>p</sub>]<sup>2-</sup> are sterically too demanding to support metallomacrocyclic structures of the form [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**1**<sub>m</sub>)<sub>2</sub>] and [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**1**<sub>p</sub>)<sub>2</sub>]. This interpretation explains why all our previous attempts to synthesise [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**1**<sub>m</sub>)<sub>2</sub>] and [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**1**<sub>p</sub>)<sub>2</sub>] were not met with

success, whereas the preparation of [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>m</sub>)<sub>2</sub>] and [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-**2**<sub>p</sub>)<sub>2</sub>] is straightforward.

## Experimental

### General considerations

All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. Solvents were freshly distilled under argon from Na–benzophenone (thf, toluene) or passed through a 4 Å molecular sieves column (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) prior to use. IR: Nicolet Magna-IR 550 Series II. UV/vis: Varian Cary 50 Scan. Elemental analyses were performed by the Microanalytical Service Unit of the University of Frankfurt.

**Synthesis of 3.** To a stirred suspension of FeCl<sub>2</sub> (0.025 g, 0.20 mmol) in thf (10 cm<sup>3</sup>) was added a solution of Li<sub>2</sub>[L<sub>m</sub>]<sup>2-</sup>·thf (0.12 g, 0.23 mmol) in thf (15 cm<sup>3</sup>) at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was slowly allowed to warm to room temperature and stirred for 48 h. After the solvent had been removed *in vacuo*, the residue was extracted into toluene (30 cm<sup>3</sup>). After evaporation of the solvent, **3** (0.064 g, 66%) was obtained as a colourless solid (found: C, 57.08; H, 6.59; N, 17.04%. C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>B<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub> [972.01] requires C, 56.84; H, 6.64; N, 17.28%). Colourless crystals of **3**·4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by storing a toluene solution of **3** at  $-20^\circ\text{C}$  for several days. IR: ν(KBr)/cm<sup>-1</sup> 3566 (OH).

**Synthesis of 4.** To a stirred solution of Li<sub>2</sub>[L<sub>p</sub>]<sup>2-</sup> (0.268 g, 0.54 mmol) in thf (15 cm<sup>3</sup>) was added 1 equiv. of H<sub>2</sub>O (0.010 g, 0.54 mmol). The reaction mixture was briefly heated to reflux temperature and then stirred for 1 h. Neat CoCl<sub>2</sub> (0.070 g, 0.54 mmol) was added and the resulting blue solution stirred for another 2 h. All volatiles were removed *in vacuo* and the product was extracted into CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>). After filtration, the blue filtrate was evaporated to dryness and the remaining solid material recrystallised from thf–hexane to give **4**·thf (0.162 g, 57%) in the form of red–purple X-ray quality crystals (found: C, 56.80; H, 6.90; N, 15.69%. C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>B<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub> [1050.30] requires C, 57.18; H, 6.91; N, 16.00%). UV/vis: λ<sub>max</sub>(THF)/nm 470 (ε/dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> 67), 524 (70), and 567 (53). IR: ν(KBr)/cm<sup>-1</sup> 3575 (OH).

**Crystal structure determinations of 3·4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and 4·thf.** Data collections for **3**·4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and **4**·thf were performed on a STOE IPDS-II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-Kα-radiation (λ = 0.71073 Å). The structures were solved with direct methods<sup>26</sup> and refined against F<sup>2</sup> by full-matrix least-squares calculations.<sup>27</sup> Absorption corrections were performed with the MULABS<sup>28</sup> option in PLATON.<sup>29</sup> All non-H atoms have been refined anisotropically, whereas the H atoms have been treated with a riding model. The asymmetric unit of **3**·4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> contains half a molecule of **3** and two molecules of toluene. Compound **4**·thf crystallises together with one molecule of thf. The thf molecule, which is disordered about a twofold rotation axis with site occupation factors of 0.5 for C53 and C54, was isotropically refined.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) and the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI).

## References

- 1 M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, **24**, 121.
- 2 A. Ceccon, S. Santi, L. Orian and A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 683.
- 3 S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 943.
- 4 S. Trofimenko, *Scorpionates—The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999.
- 5 F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner and P. Zanello, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2103.
- 6 S. L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello and M. Wagner, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4928.
- 7 F. Jäkle, K. Polborn and M. Wagner, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 603.
- 8 A. Haghiri Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2597.
- 9 A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1971.
- 10 A. Haghiri Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde and M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10656.
- 11 L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2007, **26**, 1771.
- 12 S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2004, **23**, 2107.
- 13 F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2004, **23**, 5075.
- 14 S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9489.
- 15 D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith and P. J. Pellechia, *Organometallics*, 2005, **24**, 1544.
- 16 D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier and M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6609.
- 17 D. L. Reger, R. P. Watson and M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10077.
- 18 D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith and P. J. Pellechia, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10088.
- 19 F. C. J. M. van Veggel, W. Verboom and D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 279.
- 20 O. Sèneque, M. Campion, M. Giorgi, Y. Le Mest and O. Reinaud, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1817.
- 21 C. Bergquist, T. Fillebeen, M. M. Morlok and G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6189.
- 22 S. Hikichi, T. Ogihara, K. Fujisawa, N. Kitajima, M. Akita and Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4539.
- 23 A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- 24 G. W. Gokel, S. L. De Wall and E. S. Meadows, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 2967.
- 25 J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem, E. Münck and P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4522–4523.
- 26 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **A46**, 467.
- 27 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- 28 R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1995, **A51**, 33.
- 29 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **A46**, C34.

**7.2 „A Manganese(II) Coordination Polymer with Ditopic Bis(pyrazol-yl)-  
borate Bridges”**

**Thorsten Morawitz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner**

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1409-1414

Zusammenfassung in Kapitel 2.1 und 2.5



DOI: 10.1002/zaac.200800107

## A Manganese(II) Coordination Polymer with Ditopic Bis(pyrazol-1-yl)borate Bridges

Thorsten Morawitz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Frankfurt am Main, Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität

Received February 8<sup>th</sup>, 2008.*Dedicated to Professor Heinrich Nöth on the Occasion of his 80<sup>th</sup> Birthday*

**Abstract.** The synthesis and characterization of the ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligand  $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{pz}_2)_2]$  is reported (pz = pyrazol-1-yl). Compared to the corresponding *t*-butyl derivative  $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(t\text{-Bu})\text{pz}_2)_2]$ , the  $\text{C}_6\text{F}_5$ -substituted scorpionate is significantly more stable towards hydrolysis. Reaction of  $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{pz}_2)_2]$  with two equivalents of  $\text{MnCl}_2$  leads to the formation of coordination polymers  $\{(\text{MnCl}_2)_2(\text{Li}(\text{THF})_3)_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{pz}_2)_2]\}_\infty$  featuring penta-coordinate  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ions che-

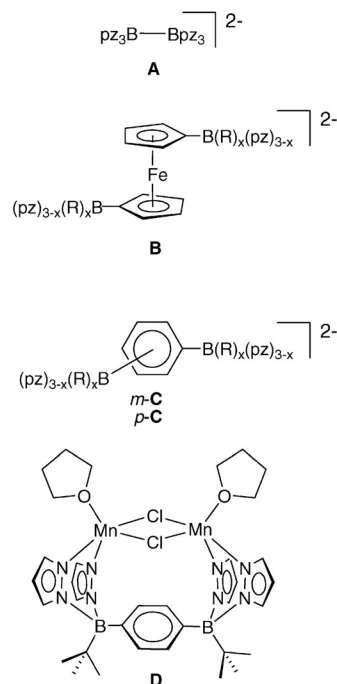
lated by one bis(pyrazol-1-yl)borate fragment and further bonded to three chloride ions. Two of the three chloride ions are also coordinated to a neighbouring  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ion; the third chloro ligand is shared between the  $\text{Mn}^{\text{II}}$  centre and a  $\text{Li}(\text{THF})_3$  moiety.

**Keywords:** Manganese; Poly(pyrazol-1-yl)borate; Scorpionate ligand; Crystal structures; Coordination polymer

### 1 Introduction

The presence of two or more metal ions in the same molecule can lead to synergistic effects that profoundly influence both the chemical and the physical properties of the molecule. In the context of homogeneous catalysis, the possibility of more efficient catalytic transformations based on the cooperative reactivity of active centres in multinuclear complexes is therefore being intensively investigated [1]. Similarly, in the field of materials science, great attention is currently paid to the development of metal-containing polymers in which metal-metal interactions bring about useful magnetic, optical or electronic behaviour [2]. For both applications, the design of the bridging ligands is of crucial importance, because they not only form the backbones of the oligometallic aggregates, but can also act as transmitters of metal-metal communication. Ditopic poly(pyrazol-1-yl)borate („scorpionate“) ligands [3, 4] are particularly well-suited to stabilize oligonuclear complexes due to the fact that their steric and electronic properties can easily be modified over a wide range to identify the optimal derivative for a specific purpose. So far, ditopic scorpionates containing a B-B bond (A; Figure 1) [5], a 1,1'-ferrocenylene bridge (B) [6–10], or *meta-para*-phenylene linkers

(C) [11–14], have been synthesized and used for the preparation of oligonuclear transition metal compounds (A; B,  $x = 0$ ; C,  $x = 0, 1$ ) [5, 7, 9, 13–16], and multiple-decker sandwich complexes (B,  $x = 1, 2$ ) [10, 17, 18].



**Figure 1** Three classes of ditopic scorpionate ligands A – C; the dinuclear  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex D featuring a C-type bridge.

\* Prof. Dr. M. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität  
Max-von-Laue-Straße 7  
D-60438 Frankfurt (Main)  
Fax: +49(0)69-79829260  
E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

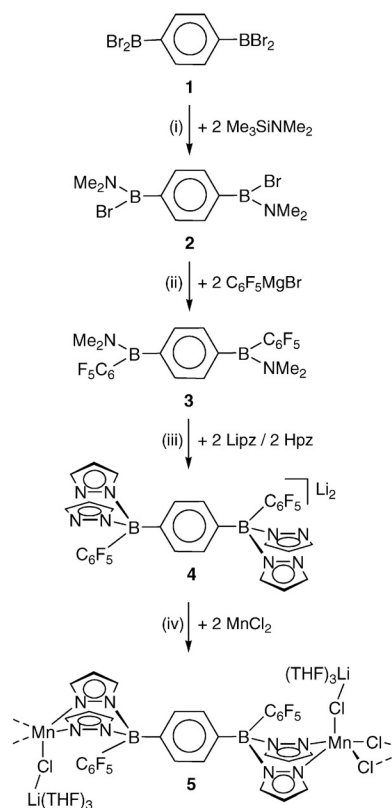
Using a *t*-butyl-substituted *p*-C-type heteroscorpionate ligand, we have recently synthesized complex **D** featuring two Mn<sup>II</sup> ions bridged by two chloride ions (Figure 1) [13]. This molecule provided an important proof-of-principle, because it showed that the ligand is indeed apt to bring two metal ions into close proximity so that they can act on a common substrate. One shortcoming, however, is the sensitivity of the ligand towards water and strong Lewis acids which induce B-N bond rupture. The fact that tris(pyrazol-1-yl)-borates are usually less prone to hydrolysis and loss of pyrazolyl substituents than bis(pyrazol-1-yl)borates, led us to the conclusion that most of the problem was caused by the *t*-butyl-group that had initially been introduced for solubility reasons. Due to its positive inductive effect and high steric demand, the *t*-butyl-substituent has the disadvantage that it stabilizes three-coordinate boron atoms and thereby promotes the degradation of the scorpionate moiety. We therefore decided to replace the *t*-butyl-group by a smaller substituent with higher group electronegativity and selected the C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-moiety as promising alternative. The purpose of this paper is to describe the synthesis of the ditopic C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituted scorpionate **4** (Scheme 1) and its reaction with MnCl<sub>2</sub>.

## 2 Results and Discussion

### 2.1 Synthesis and Spectroscopy

C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituted poly(pyrazol-1-yl)borates have not been reported in the literature so far. Our synthesis sequence to scorpionate **4** is outlined in Scheme 1.

Starting from readily available *p*-bis(dibromoboryl)benzene (**1**) [19], we first prepared the aminoborane **2** by treatment of **1** with 2 equivalents of Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> at low temperatures. This transformation is important in order to reduce the Lewis acidity of the boron centres so that no ether cleavage takes place during the subsequent synthesis step. To generate **3**, the two remaining bromine atoms of **2** were replaced by C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-groups using freshly prepared C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr [20] in Et<sub>2</sub>O. For the preparation of the lithium heteroscorpionate ligand **4**, **3** was treated with 2 equivalents of Lipz and 2 equivalents of Hpz in toluene (pz = pyrazol-1-yl). In our first synthesis attempt, the toluene suspension was heated to reflux for 1 h, which led to the formation of a complex mixture of products, even though a similar protocol had successfully been applied for the preparation of the corresponding *t*-butyl-substituted heteroscorpionate ligand [11]. Transamination of **3** to **4** was finally achieved by stirring the reaction mixture for 3 days at room temperature. To investigate the sensitivity of **4** towards moisture, a solution of this compound in THF was stirred in an open vessel at room temperature. The progress of the hydrolytic decay was monitored by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. After 1 h, the sample was found to be virtually unchanged, also after 12 h only little decomposition could be observed. After 3 d, however, the solution contained mainly free pyrazole and almost no (pyrazol-1-yl)borate was left. Under the same



**Scheme 1** Synthesis of the ditopic scorpionate ligand **4** and the Mn<sup>II</sup> coordination polymer **5**. (i) toluene,  $-78^{\circ}\text{C}$  to r.t.; (ii) toluene / Et<sub>2</sub>O,  $-78^{\circ}\text{C}$  to r.t.; (iii) toluene, r.t.; (iv) THF, r.t.

conditions, the corresponding *t*-butyl-substituted ligand Li<sub>2</sub>[*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(*t*-Bu)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] showed about 50 % decomposition already after 1 h and was fully degraded after 12 h (cf. also refs. [11, 14]).

Coordination polymer **5** was prepared by stirring a mixture of **4** and MnCl<sub>2</sub> (molar ratio 1:2) in THF for 12 h. Single crystals suitable for X-ray diffraction were grown by gas-phase diffusion of hexane into a THF solution of **5**.

The most revealing NMR data of **2** and **3** are their <sup>11</sup>B NMR shift values of 36.5 ppm and 38.3 ppm, respectively, which point to the presence of three-coordinate boron atoms [21]. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** is characterized by three singlets at  $\delta(^1\text{H}) = 2.94, 3.15, \text{ and } 7.49$  with an integral ratio of 6:6:4. Compound **3** gives rise to a qualitatively similar signal pattern ( $\delta(^1\text{H}) = 2.33, 2.47, 7.46$ ). In both cases, the two resonances at higher field correspond to the dimethylamino moieties, and the third signal has to be assigned to the phenylene bridge. The <sup>11</sup>B and <sup>1</sup>H NMR data confirm the proposed molecular structures of **2** and **3** with chemically equivalent [B(R)(NMe<sub>2</sub>)] fragments (Scheme 1). The two signals for the dimethylamino groups are caused by hindered rotation about the B-N axes resulting from a

## A Manganese(II) Coordination Polymer

**Table 1** Crystallographic data of the compounds **2** and **3**<sup>a)</sup>

	<b>2</b>	<b>3</b>
formula	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
<i>f</i> <sub>w</sub>	345.69	519.99
colour, shape	colourless, block	colourless, block
temp /K	173(2)	173(2)
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	7.9507(13)	9.7713(14)
<i>b</i> /Å	7.3059(8)	10.4624(14)
<i>c</i> /Å	12.495(2)	12.8142(18)
$\alpha$ /°	90	104.258(11)
$\beta$ /°	99.162(13)	94.947(11)
$\gamma$ /°	90	114.368(10)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	716.52(18)	1130.1(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> <sub>calc.</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.602	1.528
<i>F</i> (000)	340	524
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	5.632	0.147
crystal size /mm	0.35 × 0.33 × 0.26	0.22 × 0.14 × 0.11
$\Theta_{\min, \max}$ /°	3.81, 27.31	3.66, 26.25
no. of rflns collected	4443	14055
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	1597 (0.0670)	4255 (0.0978)
Rflns with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1423	3115
data/restraints/parameters	1597 / 0 / 76	4255 / 0 / 331
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.056	1.104
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0445, 0.1150	0.1240, 0.3253
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0502, 0.1185	0.1510, 0.3451
largest diff peak and hole /e Å <sup>-3</sup>	1.453, -1.293	0.622, -0.509

<sup>a)</sup> Crystallographic data of the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC 677199 (**2**), 677200 (**3**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK.

significant degree of B-N double bond character. All <sup>13</sup>C NMR signals of **2** and **3** appear in the expected regions of the spectra and therefore do not merit further discussion; no <sup>13</sup>C NMR resonances have been observed for the C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituents due to extensive <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F coupling (*C-o*, *m*, *p*) and quadrupolar broadening (*C-i*). Nevertheless, the successful introduction of C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> groups is documented by three signals in the <sup>19</sup>F NMR spectrum of **3** ( $\delta(^{19}\text{F}) = -161.7, -155.0, -133.4$ ).

The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **4** features one signal at 0.0 ppm, testifying to the presence of chemically equivalent, tetra-coordinate boron centres [21]. The pyrazolyl protons give rise to one multiplet at  $\delta(^1\text{H}) = 6.06$  and two doublets at  $\delta(^1\text{H}) = 7.46$  and 7.52. A singlet at  $\delta(^1\text{H}) = 7.19$  has to be assigned to the *p*-disubstituted phenylene bridge. The relative integral values of the four observed proton signals (4:4:4:4) are in accordance with the assumption that **4** contains two bis(pyrazol-1-yl)borate moieties. Similar to **3**, no <sup>13</sup>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-signals could be detected; all <sup>13</sup>C NMR data of **4** are unexceptional. The <sup>19</sup>F NMR spectrum of **4** reveals three signals ( $\delta(^{19}\text{F}) = -167.9, -163.3, -135.8$ ) from which the first two (*F-m*, *p*) are considerably more shielded than in the precursor compound **3**.

## 2.2 X-ray Crystallography

Crystallographic data of the compounds **2** – **5** are compiled in Tables 1 and 2. All four molecules have a centre of inver-

**Table 2** Crystallographic data of the compounds **4**([12]crown-4)<sub>2</sub> and **5**<sup>a)</sup>

	<b>4</b> ([12]crown-4) <sub>2</sub>	<b>5</b>
formula	C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> F <sub>10</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>10</sub> Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
<i>f</i> <sub>w</sub>	1066.42	1398.31
colour, shape	colourless, block	colourless, plate
temp /K	173(2)	173(2)
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	8.8011(10)	11.2963(19)
<i>b</i> /Å	15.1808(11)	12.936(2)
<i>c</i> /Å	18.877(2)	16.593(3)
$\alpha$ /°	90	110.068(12)
$\beta$ /°	100.256(9)	98.677(13)
$\gamma$ /°	90	99.317(13)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2481.8(4)	2191.0(6)
<i>Z</i>	2	1
<i>D</i> <sub>calc.</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.427	1.060
<i>F</i> (000)	1100	716
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.122	0.470
crystal size /mm	0.21 × 0.16 × 0.14	0.36 × 0.19 × 0.09
$\Theta_{\min, \max}$ /°	3.47, 25.70	3.48, 25.03
no. of rflns collected	19962	25784
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4673 (0.0828)	7722 (0.1208)
Rflns with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3100	3681
data/restraints/parameters	4673 / 0 / 344	7722 / 0 / 397
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.021	1.273
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0600, 0.1350	0.1200, 0.2677
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0995, 0.1531	0.2054, 0.3028
largest diff peak and hole /e Å <sup>-3</sup>	0.300, -0.268	0.687, -0.517

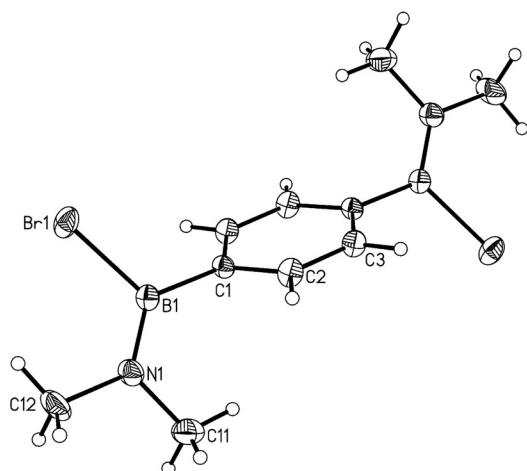
<sup>a)</sup> Crystallographic data of the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC 677201 (**4**([12]crown-4)<sub>2</sub>), 677202 (**5**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK.

sion located at the centroid of the respective phenylene spacer; compound **5** has a second inversion centre at the midpoint of the four-membered Mn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ring (Figure 5). The C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituted borane **3** crystallizes from toluene with two crystallographically independent molecules (**3**<sub>A</sub>, **3**<sub>B</sub>) in the asymmetric unit. Since the key structural parameters of **3**<sub>A</sub> and **3**<sub>B</sub> are the same within experimental error, only the bond lengths and angles of **3**<sub>A</sub> are considered here.

The molecular structures of the mono(amino)boranes **2** and **3** have been determined in order to find out whether replacement of a bromine atom by the highly electronegative C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-fragment has a visible impact on the B-N bond length, which in turn could be interpreted as a change in the degree of N-B π-bonding. As evidenced by the very similar values of B(1)-N(1) = 1.388(5) Å in **2** (Figure 2) and 1.395(11) Å in **3**<sub>A</sub> (Figure 3), no such effect is apparent. The B-N bond of **3**<sub>A</sub> is, however, slightly longer than the corresponding bond in the related aminoborane (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1.366(3) Å) [22] bearing *two* electron-withdrawing C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituents.

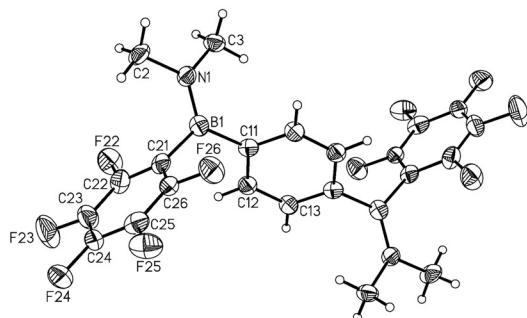
As to be expected, the boron as well as the nitrogen atoms of **2** and **3**<sub>A</sub> adopt perfectly planar configurations (sums of the bond angles about these atoms: 360°). We also observe almost identical conformations of the [(N)(R)B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-B(R)(N)] cores in **2** and **3**<sub>A</sub> with dihedral angles





**Figure 2** Structure of **2** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and dihedral angles/°: B(1)–Br(1) = 1.980(4), B(1)–N(1) = 1.388(5), B(1)–C(1) = 1.569(5), N(1)–C(11) = 1.473(5), N(1)–C(12) = 1.472(5); C(1)–B(1)–N(1) = 126.1(3), C(1)–B(1)–Br(1) = 115.3(2), N(1)–B(1)–Br(1) = 118.6(3), B(1)–N(1)–C(11) = 122.0(3), B(1)–N(1)–C(12) = 126.6(3), C(11)–N(1)–C(12) = 111.4(3); N(1)B(1)Br(1)/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> = 58.4°.



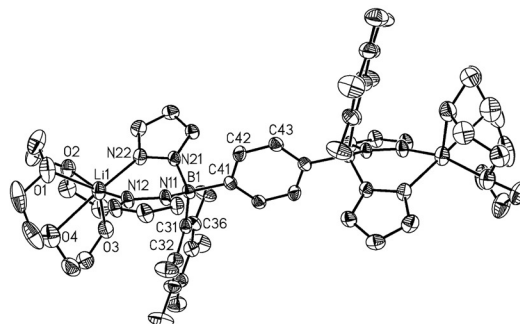
**Figure 3** Structure of **3<sub>A</sub>** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and dihedral angles/°: B(1)–N(1) = 1.395(11), B(1)–C(11) = 1.584(11), B(1)–C(21) = 1.610(11), N(1)–C(2) = 1.475(9), N(1)–C(3) = 1.466(9); N(1)–B(1)–C(11) = 123.4(7), N(1)–B(1)–C(21) = 120.4(7), C(11)–B(1)–C(21) = 116.2(6), B(1)–N(1)–C(2) = 122.9(7), B(1)–N(1)–C(3) = 124.4(6), C(2)–N(1)–C(3) = 112.3(6); N(1)B(1)C(21)/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> = 58.2°.

N(1)B(1)Br(1)/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> = 58.4° (**2**) and N(1)B(1)C(21)/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> = 58.2° (**3<sub>A</sub>**). With regard to the crystal packing of **3**, intermolecular edge-to-face interactions between phenylene spacers and C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-rings appear to play a prominent role (CH⋯COG(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) = 3.039 Å, 3.052 Å; COG: ring centroid).

In the solid state structure of the lithium scorpionate **4**, each Li<sup>+</sup> ion is coordinated to one molecule of [12]crown-4 (**4**([12]crown-4)<sub>2</sub>; Figure 4) and to two pyrazolyl rings (N(12)–Li(1) = 2.123(5) Å, N(22)–Li(1) = 2.109(5) Å; N(12)–Li(1)–N(22) = 87.6(2)°). The phenylene spacer is

located in the plane bisecting the N–B–N angles, while the C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-rings are oriented almost perpendicular to it (dihedral angle C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> = 74.1°). The overall structure of **4**([12]crown-4)<sub>2</sub> closely resembles that of the Li<sup>+</sup> salt of the *t*-butyl derivative (Li(THF)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[*p*-C] [13] (Figure 1).



**Figure 4** Structure of **4**([12]crown-4)<sub>2</sub> in the crystal. H atoms are omitted for clarity, displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and torsion angles/°: B(1)–N(11) = 1.564(3), B(1)–N(21) = 1.580(4), B(1)–C(31) = 1.659(4), B(1)–C(41) = 1.633(4), N(12)–Li(1) = 2.123(5), N(22)–Li(1) = 2.109(5); N(11)–B(1)–N(21) = 108.0(2), N(12)–Li(1)–N(22) = 87.6(2); C(42)–C(41)–B(1)–C(31) = –178.5(2), C(42)–C(41)–B(1)–N(11) = –55.7(3), C(42)–C(41)–B(1)–N(21) = 61.6(3).

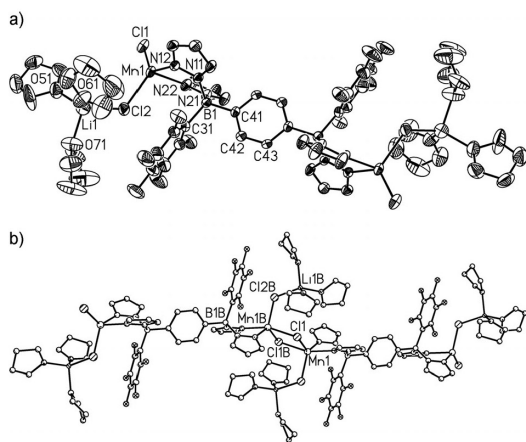
The scorpionate ligand in the solid state structure of the Mn<sup>II</sup> complex **5** (Figure 5) adopts the same conformation as in the Li<sup>+</sup> salt **4**([12]crown-4)<sub>2</sub>.

Each Mn<sup>II</sup> ion is chelated by one bis(pyrazol-1-yl)borate unit (N(12)–Mn(1) = 2.174(6) Å, N(22)–Mn(1) = 2.223(6) Å) and further bonded to three chloro ligands. The resulting coordination polyhedron is intermediate between a distorted square pyramid and a trigonal bipyramid (trigonality index  $\tau$  [23] = 0.48). Two of the three chloride ions act as bridges to a neighbouring Mn<sup>II</sup> ion so that a coordination polymer is formed (Cl(1)–Mn(1) = 2.501(3) Å, Cl(1B)–Mn(1) = 2.578(2) Å) [24]. The apical chloride ion is also a bridging ligand, because it coordinates not only to the Mn<sup>II</sup> centre but also to a Li(THF)<sub>3</sub> fragment (Cl(2)–Mn(1) = 2.396(3) Å). It is revealing to compare the structure of coordination polymer **5** with that of the dinuclear complex **D** (Figure 1). In **D** [13], the two Mn<sup>II</sup> ions are also penta-coordinate and we observe a similar [R<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>Mn(μ-Cl)<sub>2</sub>Mnpz<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>] core as in the case of **5** (**D**: Cl–Mn = 2.516(2) Å; N–Mn = 2.175(5) Å). However, the fifth ligand in **D** is a THF molecule and the coordination polyhedron of Mn<sup>II</sup> is an ideal square-pyramid ( $\tau$  = 0).

### 3 Conclusion

Replacement of the *t*-butyl-substituents in the ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligand [*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(*t*-Bu)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> by C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-rings leads to a significantly enhanced stability of the resulting scorpionate [*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> towards air and moisture. The seemingly innocent spectator group has

## A Manganese(II) Coordination Polymer



**Figure 5** a) Structure of **5** in the crystal. b) Ball-and-stick model of the polymer chain of **5**. H atoms are omitted for clarity, displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and torsion angles/°: B(1)–N(11) = 1.571(10), B(1)–N(21) = 1.542(11), B(1)–C(31) = 1.664(12), B(1)–C(41) = 1.628(10), N(12)–Mn(1) = 2.174(6), N(22)–Mn(1) = 2.223(6), Cl(1)–Mn(1) = 2.501(3), Cl(1B)–Mn(1) = 2.578(2), Cl(2)–Mn(1) = 2.396(3), Cl(2)–Li(1) = 2.34(2), N(12)–Mn(1)–N(22) = 84.0(2), Cl(1)–Mn(1)–N(12) = 131.8(2), Cl(1B)–Mn(1)–N(22) = 160.8(2), Cl(1)–Mn(1)–Cl(1B) = 82.2(1), Cl(1)–Mn(1)–Cl(2) = 111.2(1), Cl(1B)–Mn(1)–Cl(2) = 95.7(1), Mn(1)–Cl(1)–Mn(1B) = 97.8(1), Mn(1)–Cl(2)–Li(1) = 118.5(5), C(42)–C(41)–B(1)–C(31) = 3.8(10), C(42)–C(41)–B(1)–N(11) = –116.9(8), C(42)–C(41)–B(1)–N(21) = 124.0(8). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: B = –x+2, –y+1, –z+1.

also considerable impact on the molecular structures of corresponding Mn<sup>II</sup> complexes. From 2 : 1 mixtures of MnCl<sub>2</sub> with Li<sub>2</sub>[p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(*t*-Bu)pz<sub>2</sub>)] or Li<sub>2</sub>[p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)pz<sub>2</sub>)] in THF/hexane we isolated single crystals consisting of discrete dinuclear metallomacrocycles in the case of the *t*-butyl-derivative (**D**; Figure 1) and coordination polymers in the case of the C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> analogue (**5**; Figure 5). Detailed investigations into the magnetic properties of both species are currently underway in our laboratory.

## 4 Experimental Section

### General Considerations

All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and CDCl<sub>3</sub> were passed through a 4 Å molecular sieves column prior to use. All other solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone. p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(BBR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) [19] and C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr [20] were prepared following literature procedures. NMR: Bruker AMX 250, AMX 300, AMX 400, Bruker DPX 250 spectrometers. <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR spectra are calibrated against residual solvent signals. <sup>11</sup>B NMR spectra were reported relative to external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. All NMR spectra were run at room temperature. Abbreviations: s = singlet, d = doublet, m = multiplet, n.o. = signal not observed, pz = pyrazol-1-yl. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the University of Frankfurt.

**Synthesis of 2.** A solution of Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> (3.05 g, 26.02 mmol) in toluene (20 mL) was added dropwise with stirring at –78 °C to **1** (5.43 g, 13.01 mmol) in toluene (40 mL). The clear solution was slowly allowed to warm to room temperature, stirred for 12 h and evaporated to dryness in vacuo. Yield: 4.05 g (90 %). Colourless crystals of **2** were grown by slow evaporation of a toluene solution at ambient temperature.

<sup>11</sup>B NMR (128.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 36.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 280 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.94, 3.15 (2 × s, 2 × 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.49 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 41.1, 42.5 (NCH<sub>3</sub>), 131.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), n.o. (CB).

**Synthesis of 3.** A solution of C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr in Et<sub>2</sub>O (2.2 M, 4.25 mL, 9.35 mmol) was added dropwise under vigorous stirring at –78 °C to a solution of **2** (1.62 g, 4.68 mmol) in toluene (30 mL). The resulting light brown mixture was allowed to warm to room temperature and all volatiles were removed in vacuo. The solid product was extracted into hexane (2 × 50 mL) and the extract evaporated to dryness in vacuo. Yield: 1.80 g (74 %). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown by recrystallization of the crude material from toluene.

<sup>11</sup>B NMR (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 38.3 (*h*<sub>1/2</sub> = 490 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2.33, 2.47 (2 × s, 2 × 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.46 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 40.9, 41.7 (NCH<sub>3</sub>), 131.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), n.o. (CB, CF). <sup>19</sup>F NMR (282.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): –161.7 (m, 4F, F-*m*), –155.0 (m, 2F, F-*p*), –133.4 (m, 4F, F-*o*).

**Synthesis of 4.** A mixture of neat Lipz (0.115 g, 1.55 mmol) and neat Hpz (0.106 g, 1.56 mmol) was added to a solution of **3** (0.410 g, 0.78 mmol) in toluene (50 mL) at room temperature. The suspension was stirred for 72 h and then evaporated to dryness in vacuo. Yield: 0.440 g (79 %). X-ray quality crystals of 4([12]crown-4)<sub>2</sub> were grown by gas-phase diffusion of hexane into a saturated solution of 1 equivalent of **4** and 2 equivalents of [12]crown-4 in THF at room temperature. Anal. Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>10</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (1066.42) × 2 H<sub>2</sub>O (18.02): C, 50.12; H, 4.75; N, 10.16. Found: C, 50.30; H, 4.82; N, 9.89 %.

<sup>11</sup>B NMR (96.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 0.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 340 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 6.06 (m, 4H, pzH-4), 7.19 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.46, 7.52 (2 × d, 2 × 4H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 2.0 Hz, 1.4 Hz, pzH-3/5). <sup>13</sup>C NMR (75.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 103.3 (pzC-4), 134.7 (pzC-3/5), 137.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.1 (pzC-3/5), n.o. (CB, CF). <sup>19</sup>F NMR (282.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): –167.9 (m, 4F, F-*m*), –163.3 (m, 2F, F-*p*), –135.8 (m, 4F, F-*o*).

**Synthesis of 5.** A solution of **4** (0.243 g, 0.34 mmol) in THF (20 mL) was added to neat MnCl<sub>2</sub> (0.086 g, 0.68 mmol). The suspension was stirred at room temperature for 12 h to give a clear light brown solution. After the solvent had been removed in vacuo the product was extracted into CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The extract was evaporated to dryness in vacuo to give a pale brown solid. Yield: 0.400 g. Few crystals suitable for X-ray analysis were grown by gas-phase diffusion of hexane into a saturated THF solution of the product at room temperature.

### X-ray Crystal Structure Determinations of 2–5

Data collection was performed on a Stoe-IPDS-II two-circle-diffractometer with graphite-monochromated MoK<sub>α</sub> radiation (0.71073 Å). Empirical absorption corrections with the MULABS option in the program PLATON [25] were performed for **2** and **5**. The structures were solved by direct methods [26] and refined with full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup> using the program SHELXL97 [27]. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. CCDC reference numbers: 677199 (**2**), 677200 (**3**), 677201 (4([12]crown-4)<sub>2</sub>), 677202 (**5**).



**Acknowledgement.** The authors are grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) for financial funding. T. M. wishes to thank the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) for a Ph. D. grant.

## References

- [1] a) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107; b) M. Sawamura, M. Sudoh, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3309–3310; c) A. Schneider, L. H. Gade, M. Breuning, G. Bringmann, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1998**, *17*, 1643–1645; d) S. Fabre, B. Findeis, D. J. M. Trösch, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1999**, 577–578; e) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431; f) P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 75–86; g) A. Fukuoka, S. Fukagawa, M. Hirano, N. Koga, S. Komiya, *Organometallics* **2001**, *20*, 2065–2075; h) L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725–12741; i) H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788–10789; j) B. M. Trost, T. Mino, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2410–2411; k) N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542–6543; l) J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112–5114; m) A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683–724.
- [2] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- [4] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999.
- [5] C. P. Brock, M. K. Das, R. P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817–822.
- [6] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603–606.
- [7] F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111.
- [8] E. Herdtweck, F. Peters, W. Scherer, M. Wagner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1149–1157.
- [9] S. L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936.
- [10] A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971–1977.
- [11] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- [12] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080.
- [13] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496.
- [14] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594–4598.
- [15] N. C. Harden, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, L. H. Rees, M. D. Ward, *New J. Chem.* **1998**, 661–663.
- [16] N. Armadori, G. Accorsi, F. Barigelli, S. M. Couchman, J. S. Fleming, N. C. Harden, J. C. Jeffery, K. L. V. Mann, J. A. McCleverty, L. H. Rees, S. R. Starling, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5769–5776.
- [17] A. Haghiri Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597–2604.
- [18] A. Haghiri Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666.
- [19] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [20] C. Tamborski, E. J. Soloski, J. P. Ward, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4230–4232.
- [21] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, 1978.
- [22] G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 258–266.
- [23] For five-coordinate complexes, the parameter  $\tau = (\theta - \phi)/60^\circ$  provides a quantitative measure of whether the ligand sphere more closely approaches a square-pyramidal ( $\tau = 0$ ) or a trigonal-bipyramidal geometry ( $\tau = 1$ ;  $\theta, \phi$  are the two largest bond angles and  $\theta \geq \phi$ ), cf. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [24] For examples of coordination polymers featuring ditopic poly-(pyrazol-1-yl)methane ligands, see: a) D. L. Reger, T. D. Wright, R. F. Semeniuc, T. C. Grattan, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6212–6219; b) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6545–6546; c) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 278–282; d) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 543–546; e) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Dalton Trans.* **2003**, 285–286; f) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, I. Silaghi-Dumitrescu, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3751–3764; g) D. L. Reger, K. J. Brown, J. R. Gardinier, M. D. Smith, *Organometallics* **2003**, *22*, 4973–4983; h) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8137–8139; i) D. L. Reger, R. F. Semeniuc, V. Rassolov, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 537–554; j) D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6609–6619; k) D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10077–10087. For examples of coordination polymers featuring di- or tri-topic poly(triazol-1-yl)borate ligands, see: l) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 545–547; m) C. Janiak, H. Hemling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2947–2952; n) C. Janiak, T. G. Scharmann, H. Hemling, D. Lentz, J. Pickardt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 235–244; o) C. Janiak, T. G. Scharmann, K.-W. Brzezinka, P. Reich, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 323–328; p) C. Janiak, T. G. Scharmann, W. Günther, F. Girgsdies, H. Hemling, W. Hinrichs, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 637–644; q) C. Janiak, T. G. Scharmann, P. Albrecht, F. Marlow, R. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6307–6308; r) C. Janiak, T. G. Scharmann, W. Günther, W. Hinrichs, D. Lentz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 991–995; s) C. Janiak, L. Braun, F. Girgsdies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3133–3136; t) C. Janiak, S. Temizdemir, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1265–1267; u) E. Craven, E. Mutlu, D. Lundberg, S. Temizdemir, S. Dechert, H. Brombacher, C. Janiak, *Polyhedron* **2002**, *21*, 553–562.
- [25] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997.

**7.3    „*Synthesis and Chloride Affinity of Sterically Demanding Ditopic Lithium Bis(pyrazol-1-yl)borates*”**

**Thorsten Morawitz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner**

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1570-1574

Zusammenfassung in Kapitel 2.1

DOI: 10.1002/zaac.200800108

## Synthesis and Chloride Affinity of Sterically Demanding Ditopic Lithium Bis(pyrazol-1-yl)borates

Thorsten Morawitz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Frankfurt am Main, Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität

Received February 13<sup>th</sup>, 2008.

**Abstract.** The synthesis and full characterization of the sterically demanding ditopic lithium bis(pyrazol-1-yl)borates  $\text{Li}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{Ph})\text{pz}^{\text{R}})_2]$  is reported ( $\text{pz}^{\text{R}}$  = 3-phenylpyrazol-1-yl ( $3^{\text{Ph}}$ ), 3-*t*-butylpyrazol-1-yl ( $3^{\text{tBu}}$ )). Compound  $3^{\text{Ph}}$  crystallizes from THF as THF-adduct  $3^{\text{Ph}}(\text{THF})_4$  which features a straight conformation with a long  $\text{Li}\cdots\text{Li}$  distance of 12.68(1) Å. Compound  $3^{\text{tBu}}$

was found to function as efficient and selective scavenger of chloride ions. In the presence of LiCl it forms anionic complexes  $[\text{3}^{\text{tBu}}\text{Cl}]^-$  with a central  $\text{Li}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Li}$  core ( $\text{Li}\cdots\text{Li}$  = 3.75(1) Å).

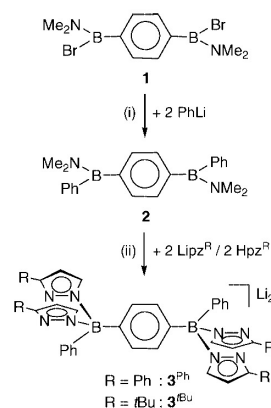
**Keywords:** Lithium; Anion recognition; Poly(pyrazol-1-yl)borate; Scorpionate ligand; Crystal structures

### 1 Introduction

Poly(pyrazol-1-yl)borates („scorpionates“) are among the most widely used ligand systems in coordination chemistry [1, 2]. Our group is particularly interested in *ditopic* scorpionate ligands that have potential for applications in homogeneous catalysis (bimetallic catalysts) or materials science (coordination polymers). So far, our main focus was on poly(pyrazol-1-yl)borate derivatives with 1,1'-ferrocenylene [3–8] or *m*- / *p*-phenylene [9–12] bridges. These ligands have been used for the preparation of (hetero)bi- and (hetero)trimetallic complexes, metallomacrocycles, ferrocene-based multiple-decker sandwich complexes and coordination polymers.

With respect to polymer generation, the simultaneous binding of two scorpionate fragments to the same metal centre is desired behaviour and leads to the assembly of a stable polymer backbone. When it comes to the synthesis of discrete dinuclear complexes from ditopic scorpionates, however, ligand coordination has to be restricted to only one poly(pyrazol-1-yl)borate fragment per metal centre, and this can most easily be achieved by steric protection. It is well-known in scorpionate chemistry that introduction of appropriate substituents *R* into the 3-positions of the pyrazolyl rings allows extensive control over the ligand's steric demand and thus over its ability to kinetically stabilize reactive complex fragments [13]. Given this background, the purpose of this paper is to describe the synthesis and full characterization of the phenyl- and *t*-butyl-substituted bis(pyrazol-1-yl)borates  $3^{\text{Ph}}$  and  $3^{\text{tBu}}$  (Scheme 1) and to report

unexpected differences in the affinity of their lithium salts towards chloride ions.



**Scheme 1** Synthesis of the sterically demanding ditopic scorpionate ligands  $3^{\text{Ph}}$  and  $3^{\text{tBu}}$ . (i) toluene/*n*Bu<sub>2</sub>O,  $-78^\circ\text{C}$  to r.t.; (ii) toluene, reflux.

### 2 Results and Discussion

#### 2.1 Synthesis and Spectroscopy

Phenylborane **2** (Scheme 1) was synthesized from the readily available *p*-diborylated benzene derivative **1** [14] and 2 equivalents of PhLi in a toluene/*n*Bu<sub>2</sub>O mixture. Subsequent treatment of **2** with 2 equivalents of Lipz<sup>R</sup> and 2 equivalents of Hpz<sup>R</sup> in refluxing toluene provided the corresponding lithium scorpionates  $3^{\text{Ph}}$  (*R* = Ph) and  $3^{\text{tBu}}$  (*R* = *t*Bu) in good yields. Recrystallization of  $3^{\text{Ph}}$  from THF/Et<sub>2</sub>O gave the THF-adduct  $3^{\text{Ph}}(\text{THF})_4$  in analytically pure form. The microanalytical results for  $3^{\text{tBu}}$ , however, were not in accord with the theoretical values. An investigation

\* Prof. Dr. M. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität  
Max-von-Laue-Straße 7  
D-60438 Frankfurt (Main)  
Fax: +49(0)69-79829260  
E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de



of the sample using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy revealed contamination with substantial amounts of bromide (from the previous salt metathesis reactions) and chloride salts. Again with the help of TXRF spectroscopy, we identified the commercial PhLi as the source of chloride ions (ca. 5–10 mol%). In an attempt to separate LiCl and LiBr from intermediate **2**, we extracted the compound into hexane prior to further use. However, from a subsequent TXRF analysis it became evident that the contaminants were still present in the extract. Our current working hypothesis is that the aminoborane **2** itself acts as solubilizer for lithium halides by providing a Lewis acidic boron site for halide binding and a Lewis basic nitrogen atom for simultaneous Li<sup>+</sup> complexation. The reason why these salt impurities are tolerable in the synthesis of **3<sup>Ph</sup>**, but cause problems in the case of **3<sup>Bu</sup>** becomes obvious when we look at the crystal structure analysis of the latter compound: **3<sup>Bu</sup>** acts as an “inverse chelator” of chloride ions and therefore crystallizes together with one equivalent of LiCl (see below).

Consistent with an amino(diorganyl)borane derivative [15], the <sup>11</sup>B NMR spectrum of **2** contains a signal at 36.2 ppm. Compounds **3<sup>Ph</sup>** and **3<sup>Bu</sup>** show resonances at  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.6$  and 2.5, respectively, testifying to the presence of tetra-coordinate boron nuclei [15].

The Me<sub>2</sub>N-groups of **2** give rise to two signals both in the <sup>1</sup>H- and in the <sup>13</sup>C NMR spectrum, which indicates hindered rotation about the B–N bonds as a result of pronounced N–B  $\pi$ -bonding. Integral ratios of 12:10:4 for the proton resonances of the Me<sub>2</sub>N-, the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, and the C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

fragments, respectively, clearly prove the successful introduction of one phenyl ring at each boron atom.

Compounds **3<sup>Ph</sup>** and **3<sup>Bu</sup>** show characteristic resonances at  $\delta(^1\text{H}) = 6.37, 7.57$  (**3<sup>Ph</sup>**) and 5.94, 7.39 (**3<sup>Bu</sup>**) /  $\delta(^{13}\text{C}) = 101.6, 139.7$  (**3<sup>Ph</sup>**) and 99.4, 137.8 (**3<sup>Bu</sup>**), assignable to the proton / carbon atoms in the positions 4 and 5 of the pyrazol-1-yl rings. In both cases, the integral ratio of these proton signals on one hand and the singlet of the C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> bridge on the other fully agrees with the proposed ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate structure (Scheme 1).

## 2.2 X-ray Crystallography

Compound **2** crystallizes from toluene with two crystallographically independent molecules (**2**, **2<sub>A</sub>**) in the asymmetric unit. Since all key structural parameters of **2** and **2<sub>A</sub>** are the same within experimental error margins, only the structure of **2** is discussed here (Figure 1). The lithium scorpionate **3<sup>Ph</sup>** crystallizes from THF as THF-adduct **3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub>** (Figure 2). Single crystals of **3<sup>Bu</sup>**, grown from THF/Et<sub>2</sub>O in the presence of [12]crown-4, contain one equivalent of LiCl; the corresponding Li<sup>+</sup> cation is coordinated by one molecule of crown ether and one molecule of Et<sub>2</sub>O (Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>Cl**]; Figure 3). Crystallographic data of the compounds **2**, **3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub>**, and Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>Cl**] are compiled in Table 1.

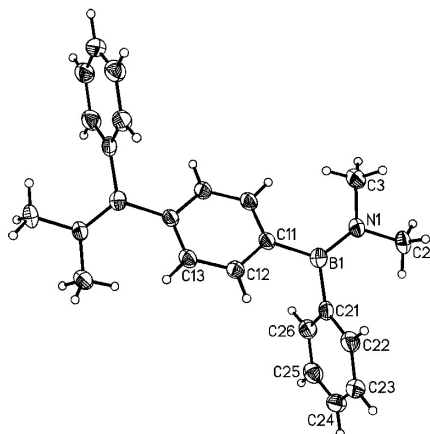
The monoaminoborane **2** adopts a centrosymmetric structure in the solid state (Figure 1). As to be expected, both boryl- and both amino groups have a planar configuration and are inclined at a small dihedral angle

**Table 1** Crystallographic data of the compounds **2**, **3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub>**, and Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>Cl**]<sup>a)</sup>

	<b>2</b>	<b>3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub></b>	Li(12c4)(Et <sub>2</sub> O)[ <b>3<sup>Bu</sup>Cl</b> ]
formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> × 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>58</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> ClLi <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> × C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>fw</i>	340.07	1271.08	1123.33
colour, shape	colourless, plate	colourless, block	colourless, rod
temp /K	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	MoK $\alpha$ , 0.71073 Å	MoK $\alpha$ , 0.71073 Å	MoK $\alpha$ , 0.71073 Å
crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	6.0587(10)	13.2478(8)	12.6187(13)
<i>b</i> /Å	12.380(2)	12.6110(6)	16.6078(15)
<i>c</i> /Å	13.860(2)	22.2436(12)	17.7305(17)
$\alpha$ /°	75.443(13)		94.139(7)
$\beta$ /°	80.541(14)	102.101(5)	104.713(8)
$\gamma$ /°	84.431(14)		107.826(7)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	990.8(3)	3633.6(3)	3375.7(6)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> <sub>calc.</sub> /g cm <sup>−3</sup>	1.140	1.162	1.105
<i>F</i> (000)	364	1356	1208
$\mu$ /mm <sup>−1</sup>	0.065	0.073	0.108
crystal size /mm	0.22 × 0.19 × 0.09	0.45 × 0.39 × 0.35	0.19 × 0.10 × 0.09
no. of rflns collected	8575	52842	28928
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3693 (0.0816)	8013 (0.0763)	11754 (0.1403)
data/restraints/parameter	3693 / 0 / 240	8013 / 0 / 434	11754 / 0 / 739
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.962	1.024	1.036
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0601, 0.1201	0.0588, 0.1466	0.1055, 0.1930
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1122, 0.1386	0.0799, 0.1593	0.2027, 0.2322
largest diff peak and hole /eÅ <sup>−3</sup>	0.204, −0.162	0.268, −0.252	0.648, −0.312

<sup>a)</sup> Crystallographic data of the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC 678023 (**2**), 678022 (**3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub>**), 678021 (Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>Cl**]). Copies of the data can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK.

relative to each other (C(11)B(1)C(21)//C(2)N(1)C(3) = 6.8°). The B(1)–N(1) bond (1.412(3) Å) is somewhat longer than the corresponding bond in (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.366(3) Å) [16], but compares well with the value in *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1.395(11) Å) [14].

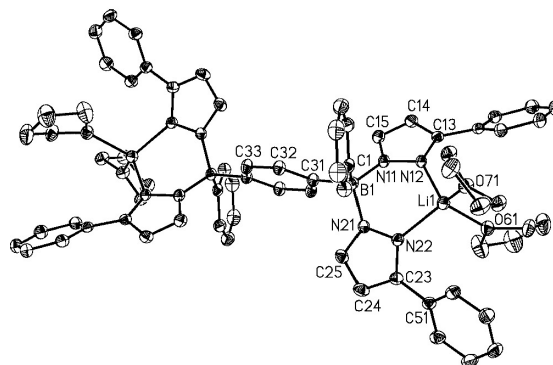


**Figure 1** Structure of **2** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and dihedral angles/°: B(1)–N(1) = 1.412(3), B(1)–C(11) = 1.596(3), B(1)–C(21) = 1.586(4); N(1)–B(1)–C(11) = 123.1(2), N(1)–B(1)–C(21) = 119.9(2), C(11)–B(1)–C(21) = 117.0(2), B(1)–N(1)–C(2) = 123.4(2), B(1)–N(1)–C(3) = 125.3(2), C(2)–N(1)–C(3) = 111.3(2); C(11)B(1)C(21)//C(2)N(1)C(3) = 6.8°.

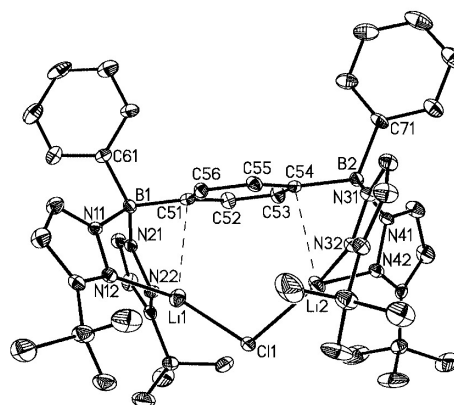
In the centrosymmetric molecules of 3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub>, each Li<sup>+</sup> ion is chelated by one bis(pyrazol-1-yl)borate moiety (N(12)–Li(1) = 2.053(3) Å, N(22)–Li(1) = 2.048(3) Å, N(12)–Li(1)–N(22) = 96.3(1)°) and further bonded to two THF molecules (Figure 2). The phenylene bridge lies in the plane bisecting the N(11)–B(1)–N(21) angle, whereas the phenyl substituents are oriented almost orthogonal to it (dihedral angle C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>//C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 79.9°). The overall conformation of the molecule is such that the Li<sup>+</sup> ions are pointing away from each other which results in a very long Li⋯Li distance of 12.68(1) Å. It is important to note that the THF-adduct 3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub> also forms when the crystals are grown in the presence of excess [12]crown-4. This is most likely due to the shielding effect of the phenyl substituents on the pyrazolyl rings, because the lithium salt of the related unsubstituted derivative [p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)pz)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> crystallizes with two crown ether ligands instead of the four THF donors under the same conditions [14].

The anionic moiety of Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[3<sup>tBu</sup>Cl] contains two Li<sup>+</sup> ions bridged by a chloro ligand (Figure 3; Cl(1)–Li(1) = 2.304(10) Å, Cl(1)–Li(2) = 2.321(8) Å, Li(1)–Cl(1)–Li(2) = 108.4(3)°). A chelating bis(pyrazol-1-yl)borate unit completes the trigonal-planar coordination sphere of each Li<sup>+</sup> ion (we note additional short contacts Li(1)⋯C(51) = 2.620(10) Å and Li(2)⋯C(54) = 2.668(10) Å).



**Figure 2** Structure of 3<sup>Ph</sup>(THF)<sub>4</sub> in the crystal. H atoms and solvent THF are omitted for clarity, displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, torsion angles/°, and dihedral angles/°: B(1)–N(11) = 1.588(2), B(1)–N(21) = 1.583(2), B(1)–C(1) = 1.624(2), B(1)–C(31) = 1.633(2), N(12)–Li(1) = 2.053(3), N(22)–Li(1) = 2.048(3), O(61)–Li(1) = 1.976(3), O(71)–Li(1) = 1.974(3); N(11)–B(1)–N(21) = 109.0(1), N(12)–Li(1)–N(22) = 96.3(1), O(61)–Li(1)–O(71) = 103.2(1); C(1)–B(1)–C(31)–C(32) = –7.0(2); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>//C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 79.9°.



**Figure 3** Structure of Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[3<sup>tBu</sup>Cl] in the crystal. H atoms, solvent THF and the [Li(12]crown-4)(Et<sub>2</sub>O)] cation are omitted for clarity, displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level.

Selected bond lengths/Å, bond angles/°, and torsion angles/°: B(1)–N(11) = 1.586(7), B(1)–N(21) = 1.595(7), B(2)–N(31) = 1.583(7), B(2)–N(41) = 1.590(7), N(12)–Li(1) = 2.028(10), N(22)–Li(1) = 2.035(11), N(32)–Li(2) = 2.024(9), N(42)–Li(2) = 2.034(10), Cl(1)–Li(1) = 2.304(10), Cl(1)–Li(2) = 2.321(8); N(11)–B(1)–N(21) = 108.7(4), N(31)–B(2)–N(41) = 108.6(4), N(12)–Li(1)–N(22) = 95.7(4), N(32)–Li(2)–N(42) = 95.3(4), Li(1)–Cl(1)–Li(2) = 108.4(3); C(52)–C(51)–B(1)–C(61) = –84.3(6), C(55)–C(54)–B(2)–C(71) = –97.4(6).

The molecular structure of [3<sup>tBu</sup>Cl]<sup>–</sup> clearly proves that the ligand framework is well-designed to bring two small metal ions into sufficiently close proximity so that they can bind to a common substrate (Li⋯Li = 3.75(1) Å). In the past, we have already shown that ligands of the type present in 3<sup>tBu</sup> are able to support diamond-shaped Mn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and



linear Ti-O-Ti cores [11]. Moreover, the fact that the bidentate Lewis acid  $3^{\text{rBu}}$  acts as an efficient chloride scavenger is not only interesting in its own right, but explains the lithium chloride contamination of the sample (in this context it is also important to mention that we detected substantial amounts of chloride impurity in commercial [12]crown-4 used for the crystallization of  $3^{\text{rBu}}$  (TXRF spectroscopy)). As already stated above, the starting material **2** contained not only chloride but also bromide ions. As a result, Li([12]crown-4)Br [17] co-crystallized with the target compound Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl]. To get an estimate of the selectivity of  $3^{\text{rBu}}$  for chloride over bromide, we have reinvestigated the diffraction data of Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ X] (X = Cl, Br). We assumed that Cl<sup>−</sup> and Br<sup>−</sup> were sharing the same position and the same displacement parameters and refined the ratio of the site occupancy factors. The result for the specimen investigated was a site occupation by Cl<sup>−</sup> of 99.7(5)%.

### 3 Conclusion

We have synthesized sterically demanding ditopic lithium bis(pyrazol-1-yl)borates with phenyl- ( $3^{\text{Ph}}$ ) and *t*-butyl substituents ( $3^{\text{rBu}}$ ) in the 3-positions of the pyrazolyl rings. Single crystals of both compounds were grown from THF/Et<sub>2</sub>O in the presence of Li(Cl,Br). X-ray crystallography revealed profound differences in the chloride affinities of  $3^{\text{Ph}}$  and  $3^{\text{rBu}}$ . The former compound crystallizes as THF-adduct  $3^{\text{Ph}}(\text{THF})_4$  and can thereby be separated from the lithium halide contaminants in analytically pure form. In contrast,  $3^{\text{rBu}}$  functions as inverse chelator of Cl<sup>−</sup> and forms anions [ $3^{\text{rBu}}$ Cl]<sup>−</sup> featuring a bent Li-Cl-Li core (the compound co-crystallizes with Li([12]crown-4)Br). In the investigated single crystal, the selectivity of  $3^{\text{rBu}}$  for Cl<sup>−</sup> over Br<sup>−</sup> was close to 100%. We have determined the cell constants of 10 other crystals which were either identical with the ones determined for Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl] (6 species) or for Li([12]crown-4)Br (4 species). However, it cannot be fully excluded that the differences in the parameters of the hypothetical compound Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Br] and Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl] are too small to allow for an unambiguous differentiation.

### 4 Experimental Section

**General Considerations.** All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. CDCl<sub>3</sub> was passed through a 4 Å molecular sieves column prior to use. All other solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone. Compound **1** [14], (H,Li)pz<sup>Ph</sup>, and (H,Li)pz<sup>rBu</sup> were prepared following literature procedures [13, 18, 19]. <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR spectra are calibrated against residual solvent signals. <sup>11</sup>B NMR spectra are reported relative to external BF<sub>3</sub> × Et<sub>2</sub>O. All NMR spectra were run at room temperature. Abbreviations: s = singlet, d = doublet, m = multiplet, n.o. = signal not observed, pz = pyrazol-1-yl, Ph =

phenyl ring at boron, Ph\* = phenyl ring at a pyrazol-1-yl substituent. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the University of Frankfurt.

**Synthesis of **2**.** PhLi (2.0 M, 2.80 mL, 5.60 mmol) in *n*Bu<sub>2</sub>O was added dropwise at −78 °C to a stirred solution of **1** (0.957 g, 2.80 mmol) in toluene (40 mL). The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 10 h, whereupon a colourless precipitate formed. After filtration, the filtrate was evaporated to dryness *in vacuo*, leaving behind a colourless solid. Yield: 0.828 g (87%). Crystals suitable for X-ray diffraction were grown by recrystallization of the crude product from toluene.

<sup>11</sup>B NMR (96.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 36.2 (*h*<sub>1/2</sub> = 270 Hz). <sup>1</sup>H NMR (250.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.98, 3.02 (2 × s, 2 × 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.33 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.32–7.43 (m, 10H, Ph). <sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 41.6, 41.6 (2 × NCH<sub>3</sub>), 127.2 (Ph-*m*), 127.3 (Ph-*p*), 132.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.9 (Ph-*o*), n.o. (CB).

**Synthesis of  $3^{\text{Ph}}$ .** A solution of **2** (0.252 g, 0.74 mmol) in toluene (30 mL) was added to a suspension of Lipz<sup>Ph</sup> (0.222 g, 1.48 mmol) and Hpz<sup>Ph</sup> (0.213 g, 1.48 mmol) in toluene (20 mL). The mixture was heated to reflux for 10 h and cooled to room temperature again. All volatiles were removed *in vacuo* and the resulting colourless residue was washed with hexane (30 mL) and dried *in vacuo*. Yield: 0.520 g (84%). Anal. Calcd. for C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>8</sub> [838.42] × 4 THF [72.11]: C, 74.61; H, 6.62; N, 9.94. Found: C, 74.48; H, 6.62; N, 9.92%. Crystals of  $3^{\text{Ph}}(\text{THF})_4$  suitable for X-ray analysis were grown by diffusion of Et<sub>2</sub>O into a saturated solution of  $3^{\text{Ph}}$  in THF at room temperature.

<sup>11</sup>B NMR (96.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 2.6 (*h*<sub>1/2</sub> = 580 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 6.37 (d, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, pzH-4), 6.79–6.82 (m, 4H, Ph-*o*), 6.97 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.02–7.10 (m, 6H, Ph-*m/p*), 7.16–7.21 (m, 4H, Ph\*-*p*), 7.26–7.32 (m, 8H, Ph\*-*o*), 7.57 (d, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, pzH-5), 7.60–7.64 (m, 8H, Ph\*-*m*). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 101.6 (pzC-4), 125.7 (Ph-*p*), 127.2 (Ph-*m*), 127.4 (Ph\*-*p*), 127.7 (Ph\*-*o*), 128.8 (Ph\*-*m*), 134.6, 134.7 (Ph-*o*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.0 (Ph\*-*i*), 139.7 (pzC-5), 154.3 (pzC-3), n.o. (CB).

**Synthesis of  $3^{\text{rBu}}$ .** A mixture of neat Lipz<sup>rBu</sup> (0.229 g, 1.76 mmol) and neat Hpz<sup>rBu</sup> (0.219 g, 1.76 mmol) was added to a stirred solution of **2** (0.300 g, 0.88 mmol) in toluene (20 mL) at room temperature. The resulting slurry was heated to reflux for 15 h and cooled to room temperature again. All volatiles were removed *in vacuo* and the resulting colourless residue was washed with hexane (30 mL) and dried *in vacuo*. Crystals of Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl] were grown by slow diffusion of Et<sub>2</sub>O into a saturated solution of 1 equivalent of  $3^{\text{rBu}}$  and 2 equivalents of [12]crown-4 in THF at room temperature. Anal. Calcd. for C<sub>58</sub>H<sub>84</sub>B<sub>2</sub>CLi<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub> [1051.22] × THF [72.11] × Li([12]crown-4)Br [263.06]: C, 60.64; H, 7.85; N, 8.08. Found: C, 60.82; H, 7.65; N, 7.91%.

<sup>11</sup>B NMR (80.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 2.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 510 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 1.30 (s, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.94 (d, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, pzH-4), 6.76–6.79 (m, 4H, Ph-*o*), 6.87 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.07–7.12 (m, 6H, Ph-*m/p*), 7.39 (d, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, pzH-5). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 99.4 (pzC-4), 126.5 (Ph-*p*), 127.5 (Ph-*m*), 134.8, 135.3 (Ph-*o*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.8 (pzC-5), 162.9 (pzC-3), n.o. (CB).

### X-ray Crystal Structure Determinations of **2**, $3^{\text{Ph}}(\text{THF})_4$ , and Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl]

Data collections were performed on a Stoe-IPDS-II two-circle-diffractometer with graphite-monochromated MoK<sub>α</sub> radiation. An empirical absorption correction with the MULABS option in the program PLATON [20] was performed for Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[ $3^{\text{rBu}}$ Cl]. The structures were solved by direct methods [21] and refined with full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup> using the program SHELXL97 [22]. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with

fixed isotropic displacement parameters using a riding model. Compound **2** crystallises with two crystallographically independent molecules (**2**, **2<sub>A</sub>**) in the asymmetric unit. Compound **3<sup>Ph</sup>**(THF)<sub>4</sub> crystallises together with two equivalents of THF in the crystal lattice; compound Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>**Cl] contains one equivalent of THF in the crystal lattice. CCDC reference numbers: 678023 (**2**), 678022 (**3<sup>Ph</sup>**(THF)<sub>4</sub>), 678021 (Li(12c4)(Et<sub>2</sub>O)[**3<sup>Bu</sup>**Cl]).

**Acknowledgement.** The authors are grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) for financial funding. T. M. wishes to thank the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) for a Ph. D. grant.

## References

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999.
- [3] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603–606.
- [4] F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111.
- [5] S. L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936.
- [6] A. Haghighi Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597–2604.
- [7] A. Haghighi Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971–1977.
- [8] A. Haghighi Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666.
- [9] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107–2113.
- [10] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075–5080.
- [11] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489–9496.
- [12] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594–4598.
- [13] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507–1514.
- [14] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *in press*.
- [15] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, 1978.
- [16] G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 258–266.
- [17] T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m1923.
- [18] E. Herdtweck, F. Peters, W. Scherer, M. Wagner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1149–1157.
- [19] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1935–1946.
- [20] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997.

**7.4 „Di- and Tritopic Poly(pyrazol-1-yl)borate Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity Towards  $[Mn(CO)_5Br]$ ”**

**Thorsten Morawitz, Fan Zhang, Michael Bolte, Jan W. Bats, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner**

*Organometallics* **2008**, eingereicht

Zusammenfassung in Kapitel 2.1, 2.4, 2.6 und 2.7

## Di- and Tritopic Poly(pyrazol-1-yl)borate Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity Towards $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Thorsten Morawitz<sup>a)</sup>, Fan Zhang<sup>a)</sup>, Michael Bolte<sup>a)</sup>, Jan W. Bats<sup>b)</sup>, Hans-Wolfram Lerner<sup>a)</sup>, Matthias Wagner<sup>a)\*</sup>

a) Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

Fax: +49 69 798 29260. E-mail: [Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de)

b) Institut für Organische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

**Abstract:** Treatment of the ditopic phenylene-bridged bis(pyrazol-1-yl)borate  $\text{K}_2[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(t\text{Bu})\text{pz}_2)_2]$  (**m-1**) with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  results in ligand degradation with formation of the pyrazabole-bridged macrocyclic dimer  $\{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(t\text{Bu})\text{pz}_2)_2\}_2$  (**2**) and the triply pyrazolide-bridged dinuclear complex  $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**3**). Even though the Ph-substituted scorpionate ligands  $\text{Li}_2[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{Ph})\text{pz}_2)_2]$  and  $\text{Li}_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(\text{Ph})\text{pz}_2)_2]$  (**m-5**, **p-5**) possess a significantly higher hydrolytic stability than **m-1**, their reaction with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  also leads to B-N bond cleavage and gives the **3**-type complex  $\text{Li}[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-Br})\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**6**). When, however, the corresponding tris(pyrazol-1-yl)borate ligands  $\text{Li}_2[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3)_2]$  and  $\text{Li}_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3)_2]$  (**m-8**, **p-8**) are employed, the clean formation of dinuclear  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complexes  $\text{Li}_2[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  and  $\text{Li}_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**m-11**, **p-11**) is observed. The same is true for the novel tritopic scorpionate  $\text{Li}_3[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3)_3]$  (**10**), which gives ready access to the trinuclear  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complex  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_3]$  (**12**).

## Introduction

In the last years, ditopic<sup>1</sup> poly(pyrazol-1-yl)borate (“scorpionate”<sup>2, 3</sup>) ligands have shown great potential for the preparation of coordination polymers<sup>4-6</sup>, multiple-decker sandwich complexes<sup>7-10</sup>, metallo-macrocycles<sup>11</sup>, dinuclear complexes with cooperating metal ions<sup>12-15</sup>, and metalloenzyme models<sup>16</sup>. The two ligating sites have been linked together by a direct B-B bond<sup>17-19</sup>, the 1,1'-ferrocenylene moiety<sup>20</sup>, and the *m*- or *p*-phenylene ring<sup>12</sup>. Using as an example a *p*-phenylene-bridged derivative, Figure 1 illustrates how complexes of chelating bis(pyrazol-1-yl)borates **I** (R = Alkyl, Aryl) are able to adopt a configuration in which both coordinated metal ions act simultaneously on the same substrate molecule L\*. This structural motif is interesting in the context of homogeneous bimetallic catalysis.

### --- Figure 1 ---

In contrast to **I**, facially coordinating tris(pyrazol-1-yl)borates **II** are likely to hold the two metal centers at a well-defined distance from each other, which renders these types of ligands useful for the synthesis of coordination polymers.

Given this broad range of potential applications, both classes of ligands, **I** and **II**, merit further investigations into their relative stabilities and coordination behavior.

In previous studies, we had to recognize that **I**-type scorpionates bearing *tert*.-butyl substituents R at their boron atoms are prone to B-N bond cleavage and loss of pyrazolyl substituents, both during hydrolytic<sup>11, 12</sup> and non-hydrolytic<sup>21</sup> processes. Replacement of the *tert*.-butyl groups by more electronegative and less sterically demanding C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-substituents results in a greatly enhanced hydrolytic stability of the ligand framework, but also in fundamentally different solid state structures of related complexes.<sup>6</sup> We now report on the phenyl derivatives *m*-**5**/*p*-**5** (Scheme 2), the **II**-type tris(pyrazol-1-yl)borates *m*-**8**/*p*-**8** (Scheme 3), and on the first *tritopic* tris(pyrazol-1-yl)borate **10** (Scheme 3), which is a promising building block for the generation of two-dimensional transition metal aggregates. The sensitivity of the new compounds towards air and moisture will be assessed first. After that, we will compare the reactions of *m*-**5**/*p*-**5**, *m*-**8**/*p*-**8**, **10**, and of the previously prepared *tert*.-butyl derivative *m*-**1**<sup>12</sup> (Scheme 1) with [Mn(CO)<sub>5</sub>Br] under strictly anhydrous conditions.

## Results and Discussion

**Synthesis:** Reaction of the aminoboranes *m*-4<sup>22</sup>/*p*-4<sup>15</sup> with 2 equiv. of lithium pyrazolide (Lipz) and 2 equiv. of pyrazole (Hpz) in refluxing toluene gave the phenyl-substituted scorpionates *m*-5 and *p*-5 in high yield via a transamination reaction (Scheme 2). Similarly, *m*-8/*p*-8 were accessible from *m*-7/*p*-7<sup>22</sup>, 2 equiv. of Lipz and 4 equiv. of Hpz (Scheme 3). In the case of the tritopic scorpionate, 3 equiv. of Lipz and 6 equiv. of Hpz were required for the almost quantitative transformation of 9<sup>22</sup> into 10 (Scheme 3).

### --- Schemes 1-3 ---

To test the hydrolytic stability of *m*-5/*p*-5, both compounds were dissolved in THF and stirred under air at r. t.. After 12 h, their <sup>1</sup>H NMR spectra still showed no signs of decomposition; after 36 h, however, a significant amount of free pyrazole was present in the solution (the integral ratios of the resonances of the pyrazole and pyrazolyl protons amounted to Hpz:*m*-5 ≈ Hpz:*p*-5 = 1:2). *m*-5/*p*-5 are thus much less sensitive towards air and moisture than the corresponding *tert*.-butyl derivatives. In the latter compounds, the B-N bonds are cleaved to a degree of about 50 % already after 30 min under the same conditions. The tris(pyrazol-1-yl)borates *m*-8/*p*-8 could be stirred for 24 h in wet MeOH without hydrolysis.

Treatment of *m*-1 with 2 equiv. of [Mn(CO)<sub>5</sub>Br] in THF did not give the expected dinuclear Mn(CO)<sub>4</sub>-complex with  $\eta^2$ -coordinating bis(pyrazol-1-yl)borate moieties even though the compound [(2,2'-bipyridyl)Mn(CO)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, which shows a similar structural motif as our target molecule, has been described.<sup>23</sup> Instead, we isolated two reaction products: (i) the macrocyclic pyrazabole 2 in a yield of almost 30 % and (ii) the triply pyrazolide-bridged dinuclear manganese tricarbonyl complex 3 (Scheme 1). The metal-induced elimination of pyrazolide from poly(pyrazol-1-yl)borate ligands with subsequent dimerization of the resulting (pyrazol-1-yl)borane is not without precedent. For example, *ansa*-ferrocenes with pyrazabole bridges<sup>24-26</sup> have been obtained upon reaction of [1,1'-fc(Bpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> with ZrCl<sub>4</sub> or ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> (fc = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe).<sup>4</sup>

In order to find out whether phenyl substituents in the position of the *tert*.-butyl groups would help to suppress B-N bond cleavage (as it was the case in the reaction with water), we also treated *m*-5 with [Mn(CO)<sub>5</sub>Br]. A complex mixture of compounds formed, and *in situ* NMR spectroscopy indicated major degradation of the ligand system. The only reaction product that could be isolated in pure form was the dinuclear Mn<sup>I</sup> complex 6 (Scheme 2), which is formally derived from 3 (Scheme 1) by substitution of bromide for one of the bridging pyrazolide ions.



To test whether the connectivity pattern at the central bridging unit has any significant influence on the course of the reaction, the experiment was repeated with *p*-**5** and  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ . However, we obtained similar results and again observed the formation of substantial amounts of **6**.

In contrast to the bis(pyrazol-1-yl)borate ligands *m*-**1**, *m*-**5**, and *p*-**5**, the corresponding di- and tritopic tris(pyrazol-1-yl)borate ligands *m*-**8**, *p*-**8**, and **10** gave the aimed-for  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complexes cleanly and in excellent yields (Scheme 4).

--- Scheme 4 ---

### Spectroscopic Characterization:

Each of the bis(pyrazol-1-yl)borates *m*-**5** and *p*-**5** shows one  $^{11}\text{B}$  NMR resonance<sup>27</sup> with a chemical shift value typical of four-coordinate boron nuclei (*m*-**5**: 2.0 ppm, *p*-**5**: 1.7 ppm). In both molecules, the two phenyl groups on one hand and the four pyrazolyl rings on the other give rise to only one set of signals in the  $^1\text{H}$ -, as well as the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum. The nuclei of the bridging unit of *m*-**5** resonate at  $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 6.50/133.7$  (H/C-4,6), 6.80/126.1 (H/C-5), and 7.31/142.4 (H/C-2), while the phenylene linker in *p*-**5** gives rise to signals at  $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 6.82/134.3$ . The proton integral values indicate a 1:2:4 ratio for the bridging element, the phenyl and the pyrazolyl groups both in *m*-**5** and in *p*-**5**. All NMR data are therefore in accord with the proposed composition and symmetry of the ligand frameworks (Scheme 2).

The  $^{11}\text{B}$  NMR signals<sup>27</sup> of the three tris(pyrazol-1-yl)borates testify to the presence of four-coordinate boron nuclei (*m*-**8**: 1.9 ppm, *p*-**8**: 2.2 ppm, **10**: 2.3 ppm). According to their  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, *m*-**8**, *p*-**8** and **10** possess six, six, and nine magnetically equivalent pyrazolyl rings, respectively. The phenylene  $^{13}\text{C}$  resonances of *m*-**8**/*p*-**8** are very similar to those of their bis(pyrazol-1-yl)borate relatives *m*-**5**/*p*-**5**. In the proton NMR spectra we find major differences for the chemical shift values of H-2 (*m*-**8**: 6.79 ppm vs. *m*-**5**: 7.31 ppm) and *p*- $\text{C}_6\text{H}_4$  (*p*-**8**: 6.49 ppm vs. *p*-**5**: 6.82 ppm). The resonances of the  $\text{C}_6\text{H}_3$  spacer in **10** appear at  $\delta(^1\text{H}) = 6.45$  and  $\delta(^{13}\text{C}) = 139.8$ .

The  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of **2** contains only one *tert*.-butyl signal, one set of signals for the *m*-phenylene ring and one set of resonances for the pyrazolyl groups. The same is true for the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. This leads to the conclusion that the molecular framework of **2** possesses high symmetry on the NMR timescale. Most importantly, we find only one  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -resonance for pzH/C-3,5. This observation, together with an  $^{11}\text{B}$  NMR signal in the shift range of four-coordinate boron, provides evidence for the presence of pyrazabole moieties in compound **2**.

The NMR shifts of **3** and its CO stretching frequencies are in accord with the corresponding published data of  $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$  ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2016, 1917 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>28</sup>. Interestingly, we observe very similar CO bands in the bromide-bridged complex **6** ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2017 \text{ (s)}, 1930 \text{ (s)}, 1904 \text{ (shoulder)} \text{ cm}^{-1}$ ) thus reflecting a comparable degree of Mn-CO back bonding in both compounds.

Complexation of *m*-**8** and *p*-**8** with  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -fragments results in a shift of all ligand resonances to lower field. Particularly pronounced deshielding is observed for H-2/H-4,6 in *m*-**11** (8.50/8.14 ppm vs. 6.79/6.37 ppm in *m*-**8**) and *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in *p*-**11** (8.16 ppm vs. 6.49 ppm in *p*-**8**). In the <sup>13</sup>C NMR spectra, the largest downfield shift occurs for one of the pzC-3,5 signals, which appears at 145.9 ppm both in *m*-**11** and in *p*-**11**.

For solubility reasons, the NMR spectra of the free tritopic scorpionate **10** and its  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complex **12** had to be recorded in different solvents. Nevertheless, the same qualitative trends are apparent as in the cases of the ditopic congeners.

The frequencies of the carbonyl stretching vibrations in the infrared spectra of *m*-**11**, *p*-**11**, and **12** lie in the same range as those of the related mononuclear complex  $[\text{HBpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$ <sup>29</sup> and thus do not merit further discussion.

**X-ray Crystal Structure Determination:** Crystal data and structure refinement details for **2**, **3**(Et<sub>2</sub>O), *m*-**11**, and **12** are compiled in Tables 1 and 2; for crystal structure analyses of *p*-**5**(12-*c*-4)<sub>2</sub>, **6**(THF)<sub>4</sub>, *m*-**7**, *p*-**7**, **9**, and *p*-**11** see the Supplementary Material of this publication.

Compound **2** possesses a centrosymmetric macrocyclic structure composed of two pyrazabole moieties that are connected to each other by two *m*-phenylene linkers (Figure 2). The B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-ring does not adopt a boat conformation as in other bridged pyrazabole derivatives<sup>24-26, 30, 31</sup>, but is considerably twisted. B(1) and B(2) deviate by 0.55 Å and 0.31 Å, respectively, in opposite directions from the plane of the pyrazolyl group pz[N(1)] and they deviate by 0.27 Å and 0.48 Å, also in opposite directions, from the plane of the pyrazolyl group pz[N(3)]. The B-N bond lengths are not equal but fall in the range between B(2)–N(2) = 1.576(2) Å and B(1)–N(1) = 1.611(2) Å (cf. B-N bond length range in Ph<sub>2</sub>B(μ-pz)<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>: 1.568(4) Å - 1.590(4) Å<sup>32</sup>). Twisting of the pyrazabole unit as well as B-N bond elongation in **2** is apparently the result of intramolecular steric congestion between the pyrazole and *m*-phenylene rings. The *m*-phenylene ring itself is planar, but the boron substituents deviate from this plane by 0.25 Å (B(1)) and 0.19 Å (B(2<sup>#</sup>)) into the same direction.

--- Figure 2 ---

The second product of the  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ -induced degradation reaction of *m*-**1**,  $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$ , crystallizes from  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexane as diethyl ether adduct **3**( $\text{Et}_2\text{O}$ ) and forms contact ion pairs in the solid state (Figure 3). The asymmetric unit of the crystal consists of (i) two dinuclear  $\text{Mn}^{\text{I}}$  complexes, (ii) one  $\text{K}^+$  ion occupying a bridging position between them (K(1)) and (iii) a second  $\text{K}^+$  ion located at a terminal position (K(2)). K(1) is surrounded by the  $\pi$ -faces of four pyrazole rings, whereas K(2) is involved in  $\pi$ -interactions with two pyrazolyl rings and  $\sigma$ -bonded to two diethyl ether ligands. The distances between K(1) and the ring centroids (COG) of the pyrazolyl ligands amount to  $\text{K}(1)\text{-COG}(\text{pz}[\text{N}(31)]) = 3.016 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}(1)\text{-COG}(\text{pz}[\text{N}(41)]) = 3.371 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}(1)\text{-COG}(\text{pz}[\text{N}(31\text{A})]) = 2.963 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}(1)\text{-COG}(\text{pz}[\text{N}(51\text{A})]) = 2.903 \text{ \AA}$ . In the case of K(2), we find distances of  $2.987 \text{ \AA}$  and  $2.930 \text{ \AA}$  to the centroids of  $\text{pz}[\text{N}(41)]$  and  $\text{pz}[\text{N}(51)]$ , respectively.

--- Figure 3 ---

The average Mn-N bond length of the two anions within the asymmetric unit of **3**( $\text{Et}_2\text{O}$ ) is  $2.072(5) \text{ \AA}$ , the average N-Mn-N bond angle is  $87.8(2)^\circ$ . We note that a targeted synthesis of the related complex  $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$  from  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  and 1.5 equiv. of pyrazolide ion has been described by Trofimenko.<sup>28</sup> The triethylammonium salt was characterized by X-ray powder crystallography and found to be isostructural with the complex  $(\text{Et}_3\text{NH})[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu\text{-pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$  for which a single crystal structure analysis exists.<sup>33</sup>

In line with the NMR spectra of *m*-**11**, X-ray crystallography provides conclusive evidence for the successful preparation of the targeted dinuclear  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complex with two facially coordinating tris(pyrazol-1-yl)borate moieties (Figure 4).

--- Figure 4 ---

The molecule possesses  $C_1$  symmetry in the solid state, but the molecular framework closely approaches  $C_s$  symmetry with the mirror plane running perpendicular to the bridging six-membered ring through the carbon atoms C(72) and C(75). One pyrazolyl ring of each scorpionate moiety is located in a position almost orthogonal to the phenylene spacer (dihedral angles:  $80.6^\circ$  for  $\text{pz}[\text{N}(31)]$ ,  $84.6^\circ$  for  $\text{pz}[\text{N}(61)]$ ). Somewhat surprisingly, both these rings occupy space at the same side of the bridging element which leads to a short distance between H(35)/H(65) of  $2.368 \text{ \AA}$  and to an even closer contact between H(25)/H(45) of  $2.147 \text{ \AA}$ . Most likely as a result of steric repulsion between H(25) and H(45), the boron atoms are displaced out of the plane of the *m*-phenylene ring by  $0.197 \text{ \AA}$  (B(1)) and  $0.237 \text{ \AA}$  (B(2)). The average Mn-N bond lengths amount to  $2.051(1) \text{ \AA}$  but are spread over an interval from  $2.032(1) \text{ \AA}$ / $2.027(1) \text{ \AA}$  for the related bonds  $\text{Mn}(1)\text{-N}(32)$ / $\text{Mn}(2)\text{-N}(62)$  to  $2.066(1)$

Å/2.071(1) Å for Mn(1)–N(12)/Mn(2)–N(52); in the parent compound [HBpz<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>], the three Mn–N bonds have the same length of 2.177(8) Å<sup>29</sup>, whereas in the complex [(pzBpz<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>], the average Mn–N bond length is 2.048(3) Å<sup>34</sup>. All bond angles about the Mn<sup>I</sup> ions in *m*-**11** deviate by less than 7° from the ideal values of 90° and 180°.

The trinuclear Mn(CO)<sub>3</sub>-complex **12** (*C*<sub>1</sub> symmetry in the crystal lattice; Figure 5) contains one fragment, consisting of the scorpionate moiety at B(1), the phenylene linker, and the scorpionate unit at B(2), which closely resembles *m*-**11**: Two pyrazolyl rings, pz[N(31)] and pz[N(51)], are roughly orthogonal to the phenylene linker and positioned at the same side of it. This conformation again results in short intramolecular contacts between pyrazolyl rings (H(23)⋯H(45) = 2.229 Å; H(35)⋯H(55) = 2.232 Å). Concomitantly, B(1) and B(2) are bent by 0.138 Å and 0.230 Å, respectively, into the same direction out of the phenylene plane. In the third scorpionate fragment, the orthogonal pyrazolyl substituent pz[N(81)] resides at the opposite side of the C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-linker; the boron atom B(3) shows a corresponding displacement of 0.240 Å. Bond lengths and angles in **12** reach similar values as in *m*-**11**.

--- Figure 5 ---

## Conclusion

The *tert*.-butyl-substituted bis(pyrazol-1-yl)borate ligand K<sub>2</sub>[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(*t*Bu)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (*m*-**1**) is highly prone to hydrolysis of its B–N bonds. This leads to the conclusion that the bulky substituent at boron does not primarily effect a kinetic stabilization of the (pyrazol-1-yl)borate fragment, but rather promotes the liberation of pyrazole, most likely because there is less steric crowding in the resulting three-coordinate borane. In line with that, we observe a greatly enhanced hydrolytic stability of the corresponding scorpionates Li<sub>2</sub>[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(Ph)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and Li<sub>2</sub>[*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(B(Ph)pz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (*m*-**5**, *p*-**5**) which bear less sterically demanding and more electronegative phenyl-substituents at their boron atoms.

In contrast to the pronounced differences in the reactivity towards water of *m*-**1** on one hand and *m*-**5**/*p*-**5** on the other, the behavior of these three ligands towards [Mn(CO)<sub>5</sub>Br] appears to be rather similar. In none of the three cases have we been able to isolate complexes of the form [RB(Ph)pz<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>4</sub>], but rather obtained pyrazolide-bridged dinuclear Mn<sup>I</sup> complexes K[(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-pz)<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>] (**3**; from *m*-**1**) and Li[(OC)<sub>3</sub>Mn(μ-pz)<sub>2</sub>(μ-Br)Mn(CO)<sub>3</sub>] (**6**; from *m*-**5**, *p*-**5**).

Under similar reaction conditions, the related tris(pyrazol-1-yl)borate ligands Li<sub>2</sub>[*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Bpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and Li<sub>2</sub>[*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Bpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (*m*-**8**, *p*-**8**) give the corresponding dinuclear Mn(CO)<sub>3</sub>-

complexes  $\text{Li}_2[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  and  $\text{Li}_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (*m*-**11**, *p*-**11**) in high yields. Since the steric demand of the phenyl and pyrazolyl ring are roughly the same, the greater stability of *m*-**8** and *p*-**8** is most likely due to the presence of the additional donor sites, which finally lead to a face-capping coordination mode in *m*-**11** and *p*-**11**.

We synthesized the novel tritopic scorpionate  $\text{Li}_3[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Bpz}_3)_3]$  (**10**) along with the trinuclear  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complex  $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Bpz}_3\text{Mn}(\text{CO})_3)_3]$  (**12**). We are currently investigating the potential of **10** for the preparation of two-dimensional transition metal aggregates and metal-organic frameworks.

## Experimental Section

**General Remarks:** All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was passed through a 4 Å molecular sieves column prior to use. All other solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone. IR: Jasco FT-IR 4200 spectrometer. NMR: Bruker AMX 250, AMX 300, AMX 400, Bruker DPX 250. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) or external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, m = multiplet, n. r. = multiplet expected but not resolved, n. o. = signal not observed, pz = pyrazolide. NMR spectra were run at r. t.. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the University of Frankfurt. The compounds *m*-**1**<sup>12</sup> and *p*-**4**<sup>15</sup> have been synthesized according to published procedures. For the syntheses and NMR data of *m*-**4**, *m*-**7**, *p*-**7**, and **9** see the Supplementary Material of this publication.

**Synthesis of *m*-**5**.** A mixture of neat Lipz (0.50 g, 6.76 mmol) and neat Hpz (0.46 g, 6.76 mmol) was added to a stirred solution of *m*-**4** (1.15 g, 3.39 mmol) in toluene (30 mL) at r. t.. After the resulting suspension had been heated to reflux for 10 h, the insolubles were separated by filtration, washed with a toluene (30 mL) / hexane (20 mL) mixture and dried in vacuo. Yield: 1.55 g (86 %). Addition of 2 eq. of 12-crown-4 to a solution of *m*-**5** in THF (10 mL) resulted in the formation of a colorless amorphous powder. <sup>11</sup>B NMR (96.3 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 2.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 430 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 5.99 (vtr, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, pzH-4), 6.50 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, H-4,6), 6.58 (m, 4H, PhH-*o*), 6.80 (tr, 1H, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, H-5), 6.92-6.99 (m, 6H, PhH-*m,p*), 7.31 (m, 1H, H-2), 7.38, 7.46 (2 × dd, 2 × 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 0.5 Hz, pzH-3,5). <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 102.3 (pzC-4), 125.3 (PhC-*p*), 126.1 (C-5), 126.9 (PhC-*m*), 133.7 (C-4,6), 134.1 (PhC-*o*), 137.6, 139.3 (pzC-3,5), 142.4 (C-2), n. o. (CB). Anal. Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>8</sub> [534.09] × 2 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [176.21] × 1/2 H<sub>2</sub>O [18.02]: C, 61.70; H, 6.64; N, 12.51. Found: C, 61.71; H, 6.76; N, 12.19 (the compound is hygroscopic).

**Synthesis of *p*-**5**.** A mixture of neat Lipz (0.49 g, 6.66 mmol) and neat Hpz (0.45 g, 6.66 mmol) was added to a stirred solution of *p*-**4** (1.13 g, 3.33 mmol) in toluene (40 mL) at r. t.. After the resulting suspension had been heated to reflux for 18 h, the insolubles were isolated by filtration, washed with toluene (20 mL) and hexane (30 mL) and dried in vacuo. Yield: 1.57 g (88 %). Crystals of *p*-**5**(12-c-4)<sub>2</sub> suitable for X-ray analysis were obtained by gas phase diffusion of hexane into a saturated THF solution of *p*-**5** and two equivalents of 12-crown-4. <sup>11</sup>B NMR (128.4 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 1.7 (*h*<sub>1/2</sub> = 380 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 6.06 (m, 4H, pzH-4), 6.57 (m, 4H, PhH-*o*), 6.82 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.95-7.00 (m, 6H, PhH-*m,p*),

7.40, 7.52 ( $2 \times d$ ,  $2 \times 4H$ ,  $^3J_{H,H} = 1.9$  Hz, 1.2 Hz, pzH-3,5).  $^{13}C$  NMR (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 102.4$  (pzC-4), 125.3 (PhC-*p*), 126.9 (PhC-*m*), 134.0 (PhC-*o*), 134.3 ( $C_6H_4$ ), 137.5, 139.4 (pzC-3,5), n. o. (CB). Anal. Calcd. for  $C_{30}H_{26}B_2Li_2N_8$  [534.09]  $\times 2$   $C_8H_{16}O_4$  [176.21]: C, 62.32; H, 6.59; N, 12.64. Found: C, 62.08; H, 6.71; N, 12.43.

**Synthesis of *m*-8.** A solution of *m*-7 (1.60 g, 5.83 mmol) in toluene (40 mL) was added to a mixture of neat Lipz (0.86 g, 11.68 mmol) and neat Hpz (1.59 g, 23.36 mmol) at r. t.. After the resulting suspension had been heated to reflux for 15 h, the insolubles were collected on a frit. The colorless residue was washed with hexane (20 mL) and dried in vacuo. Yield: 2.28 g (76 %). For further purification, the crude product was dissolved in a minimum amount of THF and precipitated into hexane.  $^{11}B$  NMR (80.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.9$  ( $h_{1/2} = 330$  Hz).  $^1H$  NMR (400.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 6.00$  (m, 6H, pzH-4), 6.37 (dd, 2H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.1$  Hz, H-4,6), 6.79 (n. r., 1H, H-2), 6.87 (tr, 1H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz, H-5), 7.06, 7.45 ( $2 \times d$ ,  $2 \times 6H$ ,  $^3J_{H,H} = 2.0$  Hz, 1.0 Hz, pzH-3,5).  $^{13}C$  NMR (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 103.1$  (pzC-4), 126.4 (C-5), 132.5 (C-4,6), 136.3, 139.8 (pzC-3,5), 140.1 (C-2), n. o. (CB). Anal. Calcd. for  $C_{24}H_{22}B_2Li_2N_{12}$  [514.02]  $\times 2/3$   $C_4H_8O$  [72.11]: C, 56.98; H, 4.86; N, 29.90. Found: C, 56.47; H, 5.09; N, 29.50 (the relative amount of THF present in the sample was confirmed by  $^1H$  NMR spectroscopy).

**Synthesis of *p*-8.** A solution of *p*-7 (0.88 g, 3.21 mmol) in toluene (40 mL) was added to a mixture of neat Lipz (0.48 g, 6.42 mmol) and neat Hpz (0.87 g, 12.84 mmol) at r. t.. After the resulting suspension had been heated to reflux for 10 h, the colorless insolubles were collected on a frit, washed with toluene (20 mL) and dried in vacuo. Yield: 1.53 g (93 %). For further purification, the crude product was dissolved in a minimum amount of THF and precipitated into hexane.  $^{11}B$  NMR (96.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 2.2$  ( $h_{1/2} = 340$  Hz).  $^1H$  NMR (400.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 6.04$  (dd, 6H,  $^3J_{H,H} = 2.1$  Hz, 1.7 Hz, pzH-4), 6.49 (s, 4H,  $C_6H_4$ ), 7.05, 7.49 ( $2 \times dd$ ,  $2 \times 6H$ ,  $^3J_{H,H} = 2.1$  Hz, 1.7 Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz, pzH-3,5).  $^{13}C$  NMR (75.4 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 103.2$  (pzC-4), 132.8 ( $C_6H_4$ ), 136.3, 140.0 (pzC-3,5), n. o. (CB). Anal. Calcd. for  $C_{24}H_{22}B_2Li_2N_{12}$  [514.02]  $\times 1/3$   $C_4H_8O$  [72.11]  $\times 1$   $H_2O$  [18.02]: C, 54.72; H, 4.83; N, 30.23. Found: C, 53.88; H, 5.00; N, 29.88 (the relative amount of THF present in the sample was confirmed by  $^1H$  NMR spectroscopy; the compound is hygroscopic).

**Synthesis of 10.** A mixture of 9 (0.71 g, 1.90 mmol), Lipz (0.42 g, 5.70 mmol), and Hpz (0.78 g, 11.40 mmol) was suspended in toluene (40 mL) and heated to reflux for 12 h. The colorless insolubles were collected on a frit, washed with toluene (50 mL) and dried in vacuo. Yield: 1.20 g (86 %). For further purification, the crude product was washed with THF (20 mL).  $^{11}B$  NMR (96.3 MHz, acetone- $d_6$ ):  $\delta = 2.3$  ( $h_{1/2} = 340$  Hz).  $^1H$  NMR (400.1 MHz, acetone- $d_6$ ):  $\delta =$

5.92 (vtr, 9H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, pzH-4), 6.45 (s, 3H, H-2,4,6), 7.12, 7.38 (d, m,  $2 \times 9\text{H}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, pzH-3,5).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz, acetone- $d_6$ ):  $\delta = 103.9$  (pzC-4), 136.7 (pzC-3 or 5), 139.8 (C-2,4,6), 140.9 (pzC-3 or 5), n. o. (CB). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{Li}_3\text{N}_{18}$  [731.97]  $\times 2$   $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  [72.11]: C, 56.20; H, 5.29; N, 28.77. Found: C, 56.54; H, 5.05; N, 29.20 (the relative amount of THF present in the sample was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy).

**Reaction of *m*-1 with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ .** To a solution of *m*-1 (0.112 g, 0.20 mmol) in THF (20 mL) was added a solution of  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.110 g, 0.40 mmol) in THF at r. t.. The reaction mixture was stirred for 16 h, whereupon a colorless precipitate formed. After filtration, the solvent was removed from the filtrate in vacuo. The yellow residue was recrystallized from  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexane (2:1; 4 °C) to afford **2** as colorless crystals. Yield: 0.019 g (27 %). Subsequent storage of the yellow mother liquor for a prolonged time at 4 °C resulted in the formation of yellow crystals of **3**( $\text{Et}_2\text{O}$ ). NMR data of **2**:  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 3.0$  ( $h_{1/2} = 380$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 0.99$  (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 5.98 (s, 2H, H-2), 6.17 (tr, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, pzH-4), 7.11 (tr, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, H-5), 7.45 (d, 8H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, pzH-3,5), 7.78 (d, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, H-4,6).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 32.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 106.6 (pzC-4), 125.7 (C-5), 131.3 (C-4,6), 138.7 (pzC-3,5), 140.2 (C-2), n. o. (CB). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{B}_4\text{N}_8$  [692.17]: C, 69.41; H, 8.15; N, 16.18. Found: C, 69.08; H, 8.10; N, 15.88.

**Reaction of *m*-5 with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ .** Neat  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.47 g, 1.72 mmol) was added to a solution of *m*-5 (0.46 g, 0.86 mmol) in THF (30 mL) at r. t.. After the reaction mixture had been stirred for 12 h, the solvent was removed in vacuo. Yellow crystals of **6**(THF) $_4$  suitable for X-ray crystallography were grown at r. t. by gas-phase diffusion of hexane into a THF solution of the crude product. IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2017 (s), 1930 (s), 1904 (shoulder).

**Reaction of *p*-5 with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ .** The experiment was performed similar to the reaction of *m*-5 with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  and also gave yellow X-ray quality crystals of **6**(THF) $_4$ . Quantities:  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.60 g, 2.20 mmol), *p*-5 (0.59 g, 1.10 mmol).

**Synthesis of *m*-11.**  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.73 g, 2.66 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and added via syringe to neat *m*-8 (0.68 g, 1.33 mmol). After the resulting yellow solution had been stirred for 10 h at r. t., the solvent was removed in vacuo.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) was added to the colorless residue, the resulting suspension was filtered and the solvent removed from the filtrate in vacuo to give a yellow microcrystalline solid. Yield: 0.85 g (82 %). Crystals suitable for X-ray crystallography were grown by layering a THF solution of *m*-11 with hexane (1:2). IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  (CO) 2029 (s), 1944 (s), 1922 (s).  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.5$  ( $h_{1/2} = 250$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 6.26$  (vtr, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz,



pzH-4), 7.74 (m, 7H, pzH-3 or 5, H-5), 8.03 (d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, pzH-3 or 5), 8.14 (dd, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz, H-4,6), 8.50 (n. r., 1H, H-2).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 106.6$  (pzC-4), 128.9 (C-5), 135.9 (C-4,6), 137.0 (pzC-3 or 5), 141.8 (C-2), 145.9 (pzC-3 or 5), n. o. (CB, CO). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_6$  [778.09]  $\times$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [84.93]: C, 43.14; H, 2.80; N, 19.47. Found: C, 42.94; H, 2.87; N, 19.40.

**Synthesis of *p*-11.** A solid mixture of *p*-8 (0.25 g, 0.49 mmol) and  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.27 g, 0.98 mmol) was dissolved in THF (30 mL) and stirred for 18 h at r. t.. The mixture was evaporated to dryness in vacuo and the yellow residue extracted into  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 30$  mL). All volatiles were removed from the extract under reduced pressure to give a colorless solid. Yield: 0.27 g (71 %). X-ray quality crystals were grown by gas-phase diffusion of hexane into a saturated solution of *p*-11 in THF. IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2025 (s), 1915 (s).  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.6$  ( $h_{1/2} = 420$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 6.30$  (n. r., 6H, pzH-4), 7.84, 8.08 ( $2 \times$  n. r.,  $2 \times$  6H, pzH-3,5), 8.16 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.4 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 106.5$  (pzC-4), 135.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.1, 145.9 (pzC-3,5), n. o. (CB, CO). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_6$  [778.09]  $\times$  0.25  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [84.93]: C, 45.46; H, 2.84; N, 21.02. Found: C, 46.12; H, 3.14; N, 20.62 (the relative amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  present in the sample was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy).

**Synthesis of 12.** Neat  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0.33 g, 1.20 mmol) was added in one portion to a suspension of **10** (0.29 g, 0.40 mmol) in toluene (40 mL). The reaction mixture was stirred at r. t. for 12 h to give a pale yellow solution. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product extracted into  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 40$  mL). The extract was evaporated to dryness in vacuo to give a pale yellow microcrystalline residue. Yield: 0.42 g (92 %). X-ray quality crystals were grown by gas-phase diffusion of hexane into a saturated solution of **12** in THF. IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  2034 (s), 1931 (br).  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -0.3$  ( $h_{1/2} = 450$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 6.26$  (vtr, 9H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, pzH-4), 7.82, 8.05 ( $2 \times$  d,  $2 \times$  9H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 1.8 Hz, pzH-3,5), 8.72 (s, 3H, H-2,4,6).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.4 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 106.7$  (pzC-4), 136.9 (pzC-3 or 5), 141.7 (C-2,4,6), 145.9 (pzC-3 or 5), n. o. (CB, CO). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{Mn}_3\text{N}_{18}\text{O}_9$  [1128.07]  $\times$  0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [84.93]  $\times$  1  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  [72.11]: C, 44.95; H, 3.16; N, 20.28. Found: C, 44.57; H, 3.38; N, 20.15 (the relative amount of THF and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  present in the sample was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy).

**X-ray Crystal Structure Analysis of 2, 3( $\text{Et}_2\text{O}$ ), *m*-11, and 12:** The single crystal of **2** was measured on a SIEMENS SMART diffractometer. Repeatedly measured reflections remained stable. An empirical absorption correction with program SADABS<sup>35</sup> was performed. The structure was determined by direct methods using the program SHELXS<sup>36</sup> and refined against

$F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97<sup>37</sup>. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. The hydrogen atoms at the pyrazole rings were taken from a difference Fourier synthesis and refined with individual isotropic thermal parameters. The remaining hydrogen atoms were geometrically positioned and treated as riding on the carbon atoms. The torsion angle about the C-C bond was refined for each of the six independent methyl groups.

Single crystals of **3**(Et<sub>2</sub>O), *m*-**11**, and **12** were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>38</sup> option in PLATON<sup>39</sup>. The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>36</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97<sup>37</sup>. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were geometrically positioned and treated as riding on the carbon atoms. Compound *m*-**11** contains one equiv. of co-crystallized CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> which is disordered over two positions (occupancy factors: 0.58(1), 0.42(1)). **12** crystallizes together with four equiv. of THF.

**Acknowledgments.** M. W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG). T. M. wishes to thank the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for a Ph.D. grant.

**Supporting Information Available.** Syntheses protocols for *m*-**4**, *m*-**7**, *p*-**7**, and **9**. Crystallographic data of **2**, **3**(Et<sub>2</sub>O), *p*-**5**(12-c-4)<sub>2</sub>, **6**(THF)<sub>4</sub>, *m*-**7**, *p*-**7**, **9**, *m*-**11**, *p*-**11**, and **12** in the Crystallographic Information File (CIF) format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>; CCDC reference numbers: 689728 (**2**), 689719 (**3**(Et<sub>2</sub>O)), 689720 (*p*-**5**(12-c-4)<sub>2</sub>), 689724 (**6**(THF)<sub>4</sub>), 689726 (*m*-**7**), 689723 (*p*-**7**), 689727 (**9**), 689721 (*m*-**11**), 689725 (*p*-**11**), 689722 (**12**). Structure plots and structure descriptions of *p*-**5**(12-c-4)<sub>2</sub>, **6**(THF)<sub>4</sub>, *m*-**7**, *p*-**7**, **9**, and *p*-**11**.

## References

- (1) For oligotopic poly(pyrazol-1-yl)borate ligands with polymeric or dendritic backbones, see: (a) Qin, Y.; Cui, C.; Jäkle, F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2972-2974; (b) Casado, M. A.; Hack, V.; Camerano, J. A.; Ciriano, M. A.; Tejel, C.; Oro, L. A. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9122-9124. For ditopic poly(pyrazol-1-yl)methane ligands, see: (a) Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Smith, M. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 291-299; (b) Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Grattan, T. C.; Smith, M. D. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1901-1912; (c) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Smith, M. D.; Pellechia, P. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 1544-1555; (d) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10077-10087; (e) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Gardinier, J. R.; Smith, M. D.; Pellechia, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10088-10097; (f) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Smith, M. D.; Pellechia, P. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 743-755; (g) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Smith, M. D. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5414-5420.
- (2) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- (3) Trofimenko, S. *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*. Imperial College Press: London, 1999.
- (4) Fabrizi de Biani, F.; Jäkle, F.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103-2111.
- (5) Guo, S. L.; Peters, F.; Fabrizi de Biani, F.; Bats, J. W.; Herdtweck, E.; Zanello, P.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928-4936.
- (6) Morawitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409-1414.
- (7) Scholz, S.; Green, J. C.; Lerner, H.-W.; Bolte, M.; Wagner, M. *Chem. Commun.* **2002**, 36-37.
- (8) Haghiri Ilkhechi, A.; Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597-2604.
- (9) Haghiri Ilkhechi, A.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971-1977.
- (10) Haghiri Ilkhechi, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Bolte, M.; Scheibitz, M.; Lerner, H.-W.; Ugalde, J. M.; Wagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656-10666.
- (11) Zhang, F.; Morawitz, T.; Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2007**, 4594-4598.

- (12) Bieller, S.; Zhang, F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2107-2113.
- (13) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489-9496.
- (14) Zhang, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5075-5080.
- (15) Morawitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, DOI: 10.1002/zaac.200800108.
- (16) Ruth, K.; Tüllmann, S.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, DOI: 10.1002/chem.200800588.
- (17) Brock, C. P.; Das, M. K.; Minton, R. P.; Niedenzu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817-822.
- (18) Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Ward, M. D. *New. J. Chem.* **1998**, *22*, 661-663.
- (19) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Barigelletti, F.; Couchman, S. M.; Fleming, J. S.; Harden, N. C.; Jeffery, J. C.; Mann, K. L. V.; McCleverty, J. A.; Rees, L. H.; Starling, S. R.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5769-5776.
- (20) Jäkle, F.; Polborn, K.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603-606.
- (21) Bieller, S.; Haghir, A.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M.; Lerner, H.-W. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1559-1572.
- (22) See the Supplementary Material of this publication for the synthesis and characterization of these compounds.
- (23) Scheiring, T.; Kaim, W.; Fiedler, J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 136-141.
- (24) Jäkle, F.; Priermeier, T.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1765-1766.
- (25) Jäkle, F.; Priermeier, T.; Wagner, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2033-2040.
- (26) Herdtweck, E.; Jäkle, F.; Opromolla, G.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5524-5535.
- (27) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in Diehl, P.; Fluck, E.; Kosfeld, R. (Eds.) *NMR Basic Principles and Progress*. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- (28) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5410-5411.
- (29) Joachim, J. E.; Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B.; Maier, R.; Marques, N.; Meyer, D.; Müller, J.; Matos, A. P. d.; Nuber, B.; Rebizant, J.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 119-129.

- (30) Hsu, L.-Y.; Mariategui, J. F.; Niedenzu, K.; Shore, S. G. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 143-147.
- (31) Das, M. K.; Niedenzu, K.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1112-1114.
- (32) Atwood, V. O.; Atwood, D. A.; Cowley, A. H.; Trofimenko, S. *Polyhedron* **1992**, *11*, 711-713.
- (33) Ardizzoia, G. A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Moret, M.; Masciocchi, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 181-187.
- (34) MacNeil, J. H.; Roszak, A. W.; Baird, M. C.; Preston, K. F.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 4402-4412.
- (35) Sheldrick, G. M. *SADABS, University of Göttingen, Germany*, 2000.
- (36) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
- (37) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997.
- (38) Blessing, R. H. *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33-38.
- (39) Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.

## Figure Captions

**Scheme 1:** Reaction of the ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate *m*-**1** with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ . (i) THF, r.t..

**Scheme 2:** Synthesis of the ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands *m*-**5** and *p*-**5**; reaction of *m*-**5** and *p*-**5** with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ . (i) toluene, reflux; (ii) THF, r.t..

**Scheme 3:** Synthesis of the ditopic tris(pyrazol-1-yl)borates *m*-**8** and *p*-**8** and of the tritopic ligand **10**. (i) toluene, reflux.

**Scheme 4:** Synthesis of the di- and trinuclear  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -complexes *m*-**11**, *p*-**11**, and **12**. (i) THF, r.t.; (ii) toluene, r.t..

**Figure 1.** Different binding modes of ditopic bis- (**I**) and tris(pyrazol-1-yl)borate ligands (**II**).

**Figure 2:** Structure of **2** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): B(1)–N(1) = 1.611(2), B(1)–N(3) = 1.582(2), B(2)–N(2) = 1.576(2), B(2)–N(4) = 1.601(2), B(1)–C(7) = 1.626(2), B(2)–C(9<sup>#</sup>) = 1.633(2), B(1)–C(13) = 1.662(2), B(2)–C(17) = 1.665(2); N(1)–B(1)–N(3) = 103.7(1), N(2)–B(2)–N(4) = 103.8(1), C(13)–B(1)–C(7) = 118.2(1), C(17)–B(2)–C(9<sup>#</sup>) = 117.8(1); C(8)–C(7)–B(1)–C(13) = -153.8(1), C(8<sup>#</sup>)–C(9<sup>#</sup>)–B(2)–C(17) = 149.0(1). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: -x+1, -y+1, -z (#).

**Figure 3:** Structure of **3**(Et<sub>2</sub>O) in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): Mn(1)–N(31) = 2.042(4), Mn(1)–N(41) = 2.074(4), Mn(1)–N(51) = 2.080(4), Mn(2)–N(32) = 2.066(4), Mn(2)–N(42) = 2.070(4), Mn(2)–N(52) = 2.072(4); N(31)–Mn(1)–N(41) = 88.7(2), N(31)–Mn(1)–N(51) = 88.4(2), N(41)–Mn(1)–N(51) = 87.0(2), N(32)–Mn(2)–N(42) = 89.1(2), N(32)–Mn(2)–N(52) = 88.7(2), N(42)–Mn(2)–N(52) = 85.8(2). Mn(1A)–N(31A) = 2.050(4), Mn(1A)–N(41A) = 2.121(5), Mn(1A)–N(51A) = 2.045(4), Mn(2A)–N(32A) = 2.064(3), Mn(2A)–N(42A) = 2.128(5), Mn(2A)–N(52A) = 2.051(4); N(31A)–Mn(1A)–N(41A) = 88.7(2), N(31A)–Mn(1A)–N(51A) = 86.7(2), N(41A)–Mn(1A)–N(51A) = 88.0(2), N(32A)–Mn(2A)–N(42A) = 88.7(2), N(32A)–Mn(2A)–N(52A) = 86.2(2), N(42A)–Mn(2A)–N(52A) = 87.3(2).

**Figure 4:** Structure of *m*-**11** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): Mn(1)–N(12) = 2.066(1), Mn(1)–N(22) = 2.053(1), Mn(1)–N(32) = 2.032(1), Mn(2)–N(42) = 2.054(1), Mn(2)–N(52) = 2.071(1), Mn(2)–N(62) =

2.027(1), Mn(1)–C(1) = 1.810(2), Mn(1)–C(2) = 1.810(2), Mn(1)–C(3) = 1.819(2), Mn(2)–C(4) = 1.810(2), Mn(2)–C(5) = 1.822(1), Mn(2)–C(6) = 1.810(2); N(12)–Mn(1)–N(22) = 85.8(1), N(12)–Mn(1)–N(32) = 85.9(1), N(22)–Mn(1)–N(32) = 84.6(1), N(42)–Mn(2)–N(52) = 85.9(1), N(42)–Mn(2)–N(62) = 85.8(1), N(52)–Mn(2)–N(62) = 84.6(1); C(72)–C(71)–B(1)–N(31) = -76.5(1), C(72)–C(73)–B(2)–N(61) = 77.6(1).

**Figure 5:** Structure of **12** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): Mn(1)–N(12) = 2.070(4), Mn(1)–N(22) = 2.060(4), Mn(1)–N(32) = 2.020(4), Mn(2)–N(42) = 2.065(4), Mn(2)–N(52) = 2.024(4), Mn(2)–N(62) = 2.060(4), Mn(3)–N(72) = 2.052(5), Mn(3)–N(82) = 2.026(4), Mn(3)–N(92) = 2.056(4), Mn(1)–C(1) = 1.799(6), Mn(1)–C(2) = 1.796(5), Mn(1)–C(3) = 1.806(6), Mn(2)–C(4) = 1.818(6), Mn(2)–C(5) = 1.802(6), Mn(2)–C(6) = 1.799(6), Mn(3)–C(7) = 1.804(7), Mn(3)–C(8) = 1.800(6), Mn(3)–C(9) = 1.817(6); N(12)–Mn(1)–N(22) = 85.0(2), N(12)–Mn(1)–N(32) = 85.7(2), N(22)–Mn(1)–N(32) = 85.8(1), N(42)–Mn(2)–N(52) = 85.2(2), N(42)–Mn(2)–N(62) = 85.3(1), N(52)–Mn(2)–N(62) = 86.2(2), N(72)–Mn(3)–N(82) = 85.4(2), N(72)–Mn(3)–N(92) = 84.9(2), N(82)–Mn(3)–N(92) = 85.7(2); C(102)–C(101)–B(1)–N(31) = -76.6(5), C(102)–C(103)–B(2)–N(51) = 74.9(4), C(104)–C(105)–B(3)–N(81) = -99.3(5).

**Table 1.** Selected Crystallographic Data of the Compounds **2** and **3**(Et<sub>2</sub>O)

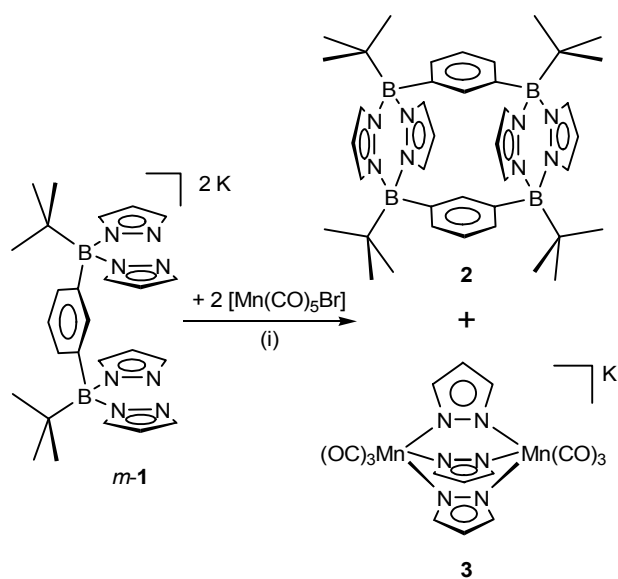
	<b>2</b>	<b>3</b> (Et <sub>2</sub> O)
formula	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> B <sub>4</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> K <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub>
<i>fw</i>	692.17	1184.76
color, shape	colorless, block	yellow, block
temp (K)	149(2)	173(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	11.585(2)	10.3347(11)
<i>b</i> (Å)	11.753(3)	16.2699(12)
<i>c</i> (Å)	14.228(2)	29.092(3)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	92.957(11)	91.446(9)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1934.7(7)	4890.1(8)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.188	1.609
<i>F</i> (000)	744	2400
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.070	1.254
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.30 × 0.20 × 0.10	0.24 × 0.21 × 0.13
no of rflns collected	24569	39572
no of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5710 (0.0638)	8589 (0.0895)
data/restraints/parameter	5710 / 0 / 266	8589 / 0 / 631
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.070	0.582
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0563, 0.1049	0.0400, 0.0552
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.1141, 0.1224	0.1126, 0.0651
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.349, -0.266	0.496, -0.247



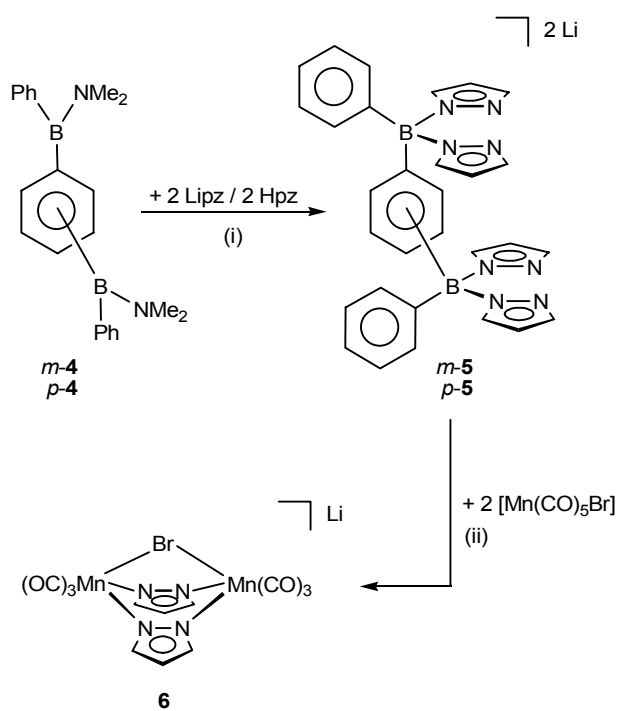
**Table 2.** Crystallographic Data of the Compounds *m*-**11** and **12**.

	<i>m</i> - <b>11</b>	<b>12</b>
formula	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> × CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>30</sub> B <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>18</sub> O <sub>9</sub> × 4 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>fw</i>	863.02	1416.51
color, shape	light yellow, block	yellow, block
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	15.5531(6)	10.1742(6)
<i>b</i> (Å)	14.6474(5)	17.0682(10)
<i>c</i> (Å)	16.5291(6)	19.9745(12)
<i>α</i> (°)	90	83.934(5)
<i>β</i> (°)	103.423(3)	89.307(5)
<i>γ</i> (°)	90	83.283(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3662.7(2)	3425.6(4)
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.565	1.373
<i>F</i> (000)	1744	1460
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.897	0.617
crystal size (mm)	0.38 × 0.35 × 0.32	0.22 × 0.19 × 0.18
no of rflns collected	62614	54872
no of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10254 (0.0408)	12519 (0.0799)
data/restraints/parameter	10254 / 0 / 524	12519 / 26 / 831
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.030	1.035
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0335, 0.0862	0.0709, 0.1916
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0365, 0.0881	0.1054, 0.2105
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.367, -0.569	2.048, -0.676

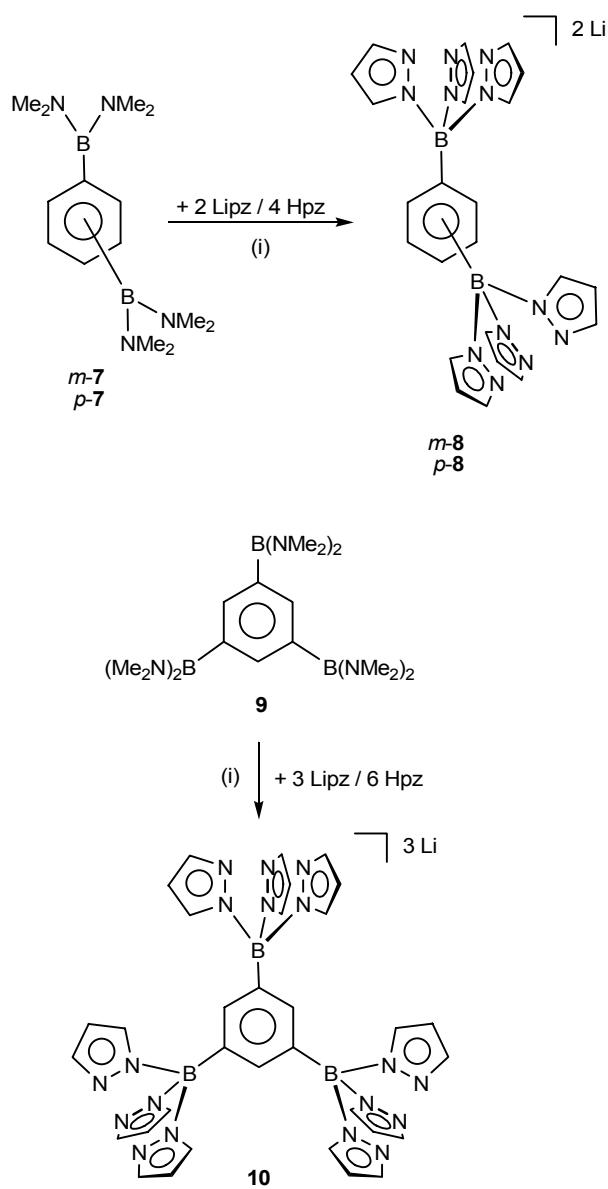
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

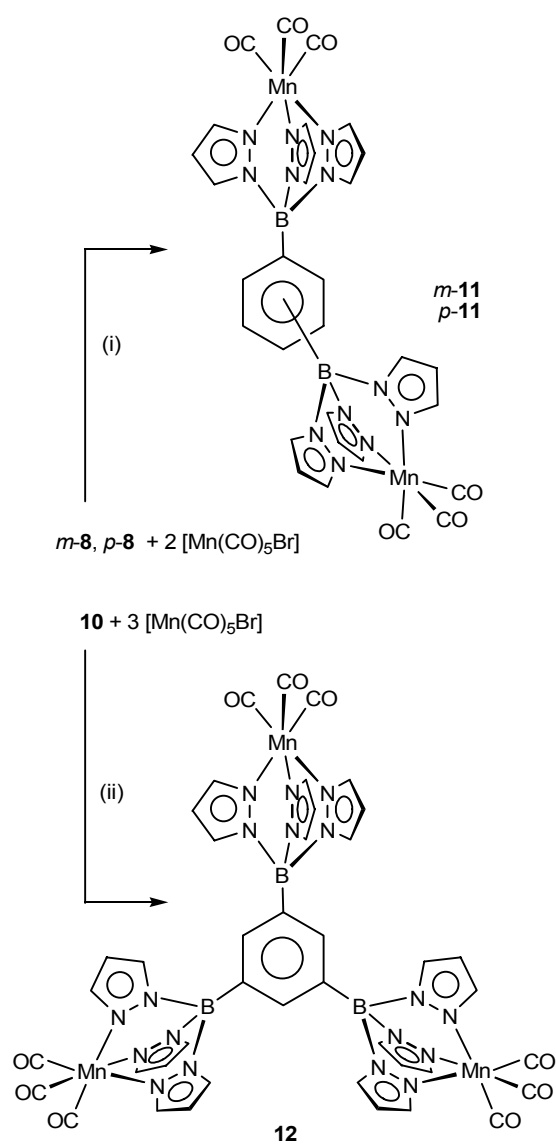


Figure 1

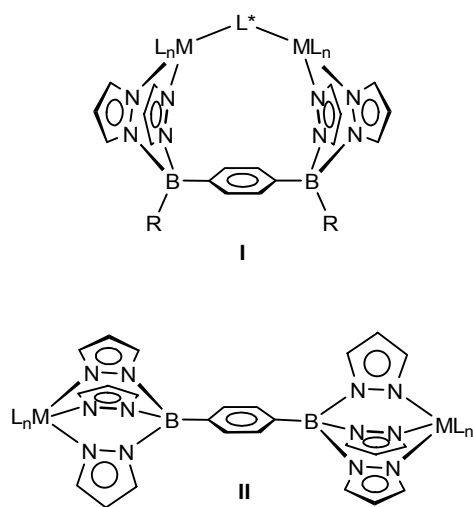


Figure 2

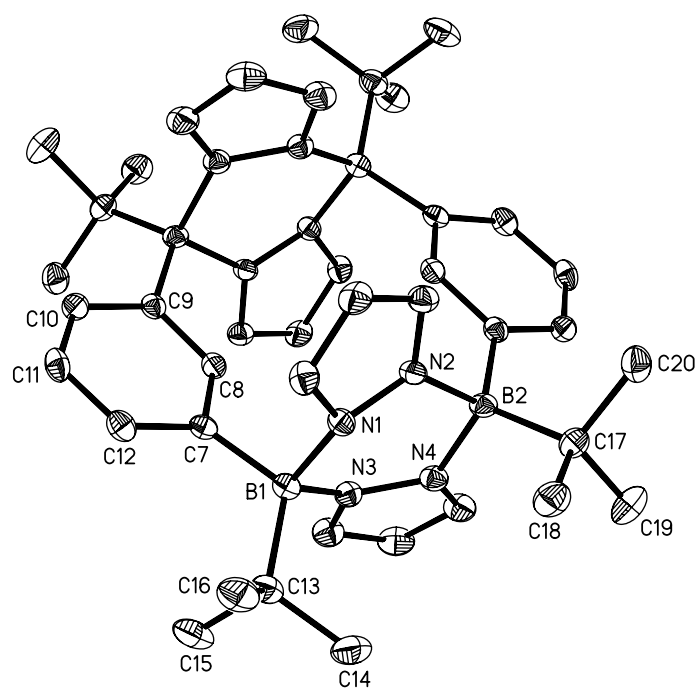


Figure 3

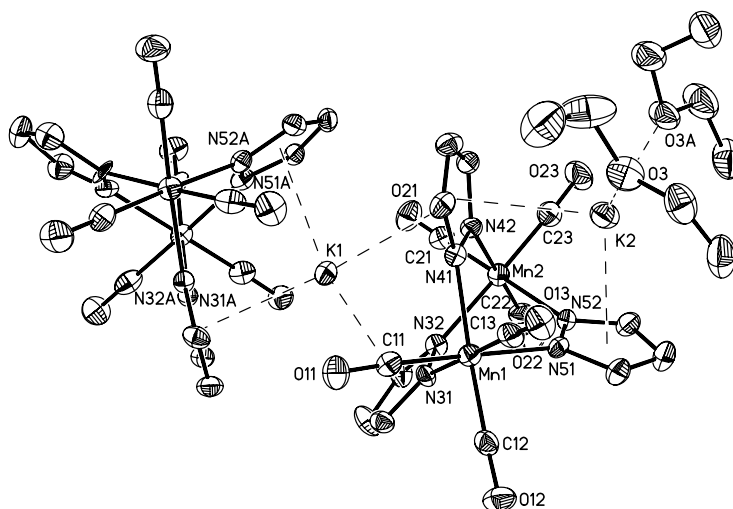


Figure 4

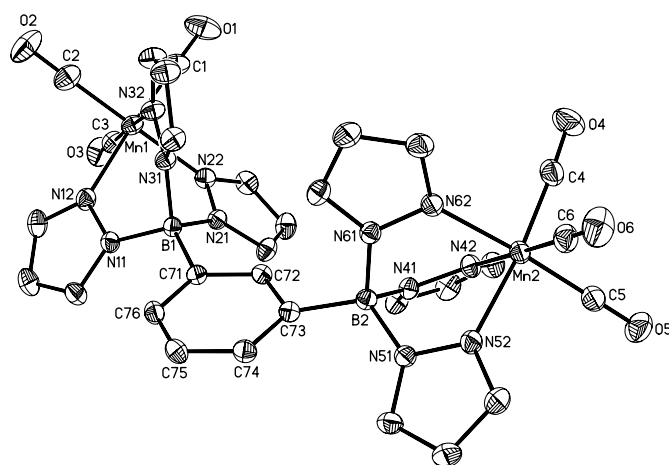
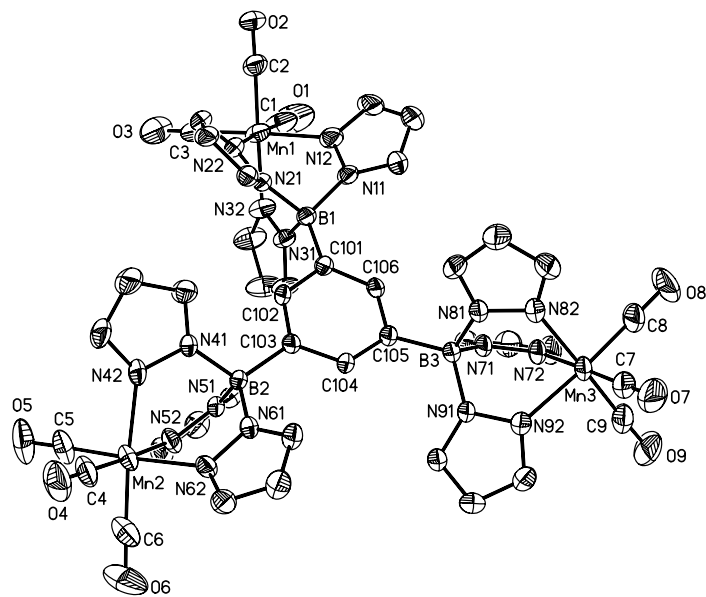


Figure 5



**Di- and Tritopic Poly(pyrazol-1-yl)borate Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity Towards  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$**

**Thorsten Morawitz<sup>a)</sup>, Fan Zhang<sup>a)</sup>, Michael Bolte<sup>a)</sup>, Jan W. Bats<sup>b)</sup>, Hans-Wolfram Lerner<sup>a)</sup>, Matthias Wagner<sup>a)\*</sup>**

a) Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

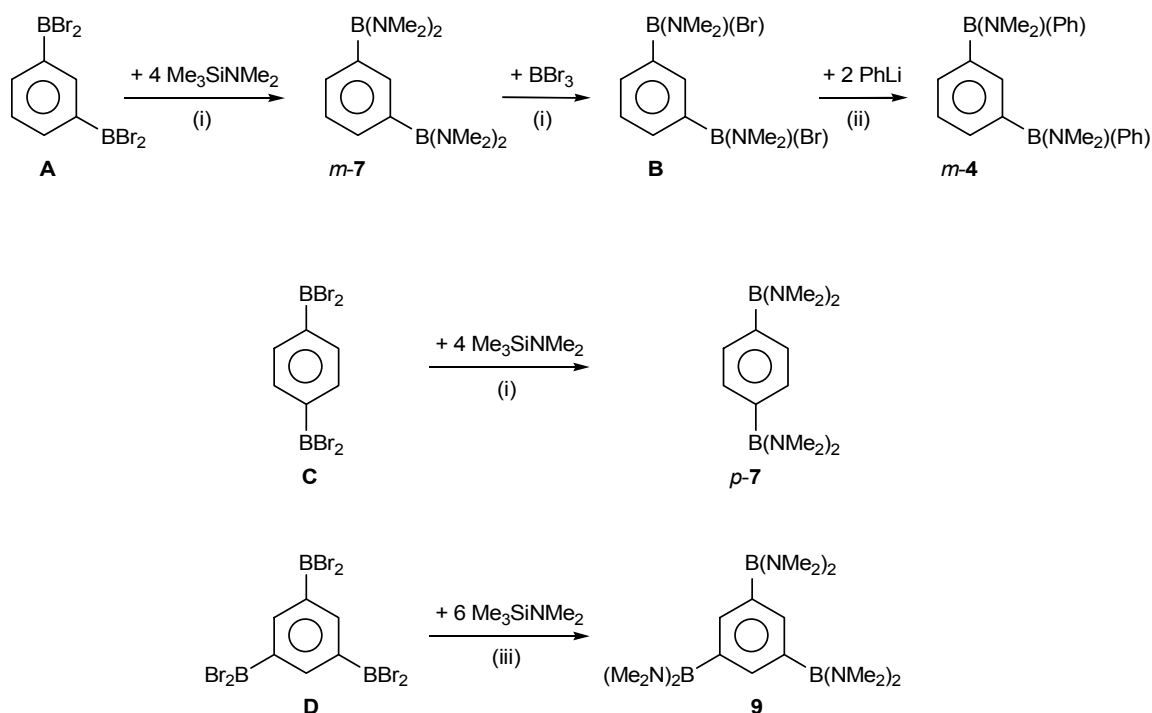
Fax: +49 69 798 29260. E-mail: [Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de)

b) Institut für Organische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

**SUPPLEMENTARY  
MATERIAL**



### Synthesis of the Starting Materials *m*-4, *m*-7, *p*-7, and 9



**Scheme 1S:** Synthesis of the aminoboranes *m*-4, *m*-7, *p*-7, and 9. (i) toluene, -78 °C to r. t.; (ii) dibutyl ether/toluene, -78 °C to r. t.; (iii) toluene, 0 °C to r. t..

**General Remarks:** All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. All solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone. NMR: Bruker AMX 250, AMX 300, AMX 400, Bruker DPX 250. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) or external  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, m = multiplet, n. r. = multiplet expected but not resolved, n. o. = signal not observed. NMR spectra were run at r. t.. Compounds **A**, **C**, and **D** were synthesized according to the following reference: M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 904–913.

**Synthesis of B.**  $\text{BBr}_3$  (2.84 g, 11.33 mmol) in toluene (20 mL) was added to a solution of *m*-7 (3.10 g, 11.33 mmol) in toluene (30 mL) with vigorous stirring at -78 °C. The clear solution was slowly allowed to warm to r. t. and stirred for 5 h. All volatiles were removed under reduced pressure and the colorless residue dried in vacuo. Yield: 3.52 g (90 %).  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 36.7 ( $h_{1/2}$  = 270 Hz).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.97, 3.17 (2  $\times$  s, 2  $\times$  6H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.36 (m, 1H, H-2 or 5), 7.51 (m, 2H, H-4,6), 7.68 (n. r., 1H, H-2 or 5).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 41.1, 42.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 126.7 (C-2 or 5), 133.2 (C-4,6), 136.8 (C-2 or 5), n. o. (CB).

**Synthesis of *m*-4.** PhLi (2.0 M, 2.93 mL, 5.86 mmol) in dibutyl ether was added dropwise with stirring to a solution of **B** (1.01 g, 2.93 mmol) in toluene (25 mL) at -78 °C. The solution was allowed to warm to r. t. and stirred for another 10 h, whereupon a colorless solid precipitated. After filtration, the solvent was removed from the filtrate in vacuo. Yield: 0.70 g (70 %).  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.6$  ( $h_{1/2} = 320$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.64, 2.68$  ( $2 \times \text{s}, 2 \times 6\text{H}, \text{NCH}_3$ ), 7.16-7.31 (m, 7H, H-Ar), 7.39-7.47 (m, 6H, H-Ar), 7.67 (m, 1H, H-Ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.6, 41.6$  ( $2 \times \text{NCH}_3$ ), 126.1 (C-2 or 5), 127.1 (PhC-*m*), 127.4 (PhC-*p*), 132.6 (C-4,6), 133.2 (PhC-*o*), 138.0 (C-2 or 5), n. o. (CB).

**Synthesis of *m*-7.**  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (6.04 g, 51.51 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise to a stirred solution of **A** (5.37 g, 12.87 mmol) in toluene (35 mL) at -78 °C. The resulting suspension was slowly allowed to warm to r. t. and stirred for 12 h. All volatiles were removed under reduced pressure and the colorless residue dried in vacuo. Yield: 3.10 g (88 %).  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.1$  ( $h_{1/2} = 250$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.69$  (s, 24H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.27, 7.36 ( $2 \times \text{m}, 3\text{H}, 1\text{H}, \text{H-2,4,5,6}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.1$  ( $\text{NCH}_3$ ), 126.2 (C-2 or 5), 132.5 (C-4,6), 139.0 (C-2 or 5), n. o. (CB).

**Synthesis of *p*-7.** The preparation was carried out similar to the synthesis of *m*-7 using **C** (3.67 g, 8.79 mmol) and  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (4.12 g, 35.16 mmol) in toluene (40 mL). Yield: 1.93 g (80 %). X-ray quality crystals were grown by slow evaporation of a saturated toluene solution of *p*-7 at r. t..  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.9$  ( $h_{1/2} = 300$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.69$  (s, 24H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.29 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.1$  ( $\text{NCH}_3$ ), 132.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), n. o. (CB).

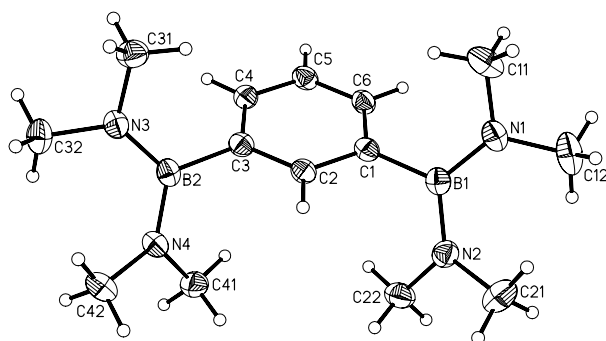
**Synthesis of 9.** A solution of  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (7.40 g, 63.12 mmol) in toluene (20 mL) was added with vigorous stirring to a solution of **D** (6.17 g, 10.52 mmol) in toluene (50 mL) at 0 °C. After the clear solution had been allowed to warm to r. t., the solvent was removed in vacuo to give a pale yellow solid. Yield: 3.80 g (97 %).  $^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.4$  ( $h_{1/2} = 380$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.67$  (s, 36H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.22 (s, 3H, H-2,4,6).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.2$  ( $\text{NMe}_2$ ), 138.0 (C-2,4,6), n. o. (CB).

## X-ray Crystal Structure Analyses of Compounds *p*-5(12-c-4)<sub>2</sub>, 6(THF)<sub>4</sub>, *m*-7, *p*-7, 9, and *p*-11

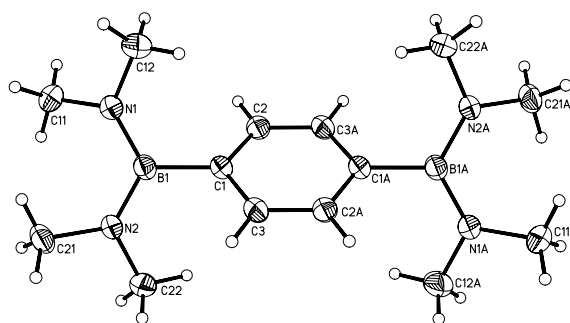
All single crystals were analyzed using a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections except for *p*-7 and 9 were performed using the MULABS<sup>1</sup> option in PLATON<sup>2</sup>. The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>3</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97<sup>4</sup>. The lithium scorpionate *p*-5 crystallizes together with two 12-crown-4 molecules that are coordinated to the two lithium ions (*p*-5(12-c-4)<sub>2</sub>). The lithium ions of 6 are coordinated by four THF molecules (6(THF)<sub>4</sub>). The asymmetric unit contains two crystallographically independent ion pairs (6(THF)<sub>4</sub><sup>A</sup>, 6(THF)<sub>4</sub><sup>B</sup>). Since their key structural parameters are identical within the experimental error margins, only the bond lengths, bond angles, and torsion angles of 6(THF)<sub>4</sub><sup>A</sup> are discussed here (cf. Figure 5S). The dinuclear complex *p*-11 is located on a threefold roto-inversion axis which leads to disordering of the central phenylene ring over three positions (occupancy factors: 0.33 : 0.33 : 0.33). Crystal data and structure refinement details for all six compounds are compiled in Tables 1S and 2S.

(1) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. Sect. A*. **1995**, 51, 33-38. (2) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A*. **1990**, 46, C34. (3) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A*. **1990**, 46, 467-473. (4) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität Göttingen, 1997.

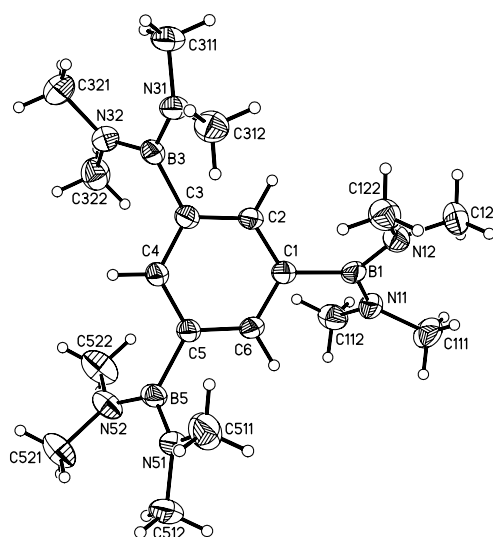
**Structure Description of *m*-7, *p*-7, and 9.** Compound *m*-7 adopts a  $C_1$ -symmetric conformation in the solid state (Figure 1S), which, however, closely approaches  $C_s$  symmetry (mirror plane perpendicular to the *m*-phenylene ring through C(2) and C(5)). Compound *p*-7 has an inversion center at the midpoint of the *p*-phenylene bridge (Figure 2S). Compound 9 possesses  $C_1$  symmetry in the solid state (Figure 3S). All three molecules contain trigonal-planar B atoms (sum of angles around boron = 360°). All bond lengths and bond angles are unexceptional. The BN<sub>2</sub> fragments do not lie in the planes of the respective aromatic linkers but form dihedral angles of 52.1°/56.7° (*m*-7), 45.3° (*p*-7), and 53.2°/57.1°/56.1° (9). Interestingly, the three B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-substituents of 9 are not grouped around the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-ring in a propeller-like fashion; the B(3)N<sub>2</sub>-moiety has the opposite direction of rotation about the B-C bond than the other two substituents.



**Figure 1S:** Structure of *m*-7 in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): B(1)–N(1) = 1.423(2), B(1)–N(2) = 1.422(2), B(1)–C(1) = 1.584(2), B(2)–N(3) = 1.422(2), B(2)–N(4) = 1.428(2), B(2)–C(3) = 1.591(2); C(1)–B(1)–N(1) = 118.9(1), C(1)–B(1)–N(2) = 118.5(1), N(1)–B(1)–N(2) = 122.7(1), C(3)–B(2)–N(3) = 119.3(1), C(3)–B(2)–N(4) = 118.1(1), N(3)–B(2)–N(4) = 122.6(1); C(2)–C(1)–B(1)–N(1) = -129.2(1), C(4)–C(3)–B(2)–N(3) = -56.4(2).



**Figure 2S:** Structure of *p*-7 in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): B(1)–N(1) = 1.426(2), B(1)–N(2) = 1.429(2), B(1)–C(1) = 1.595(2); C(1)–B(1)–N(1) = 119.3(1), C(1)–B(1)–N(2) = 119.0(1), N(1)–B(1)–N(2) = 121.8(1); C(2)–C(1)–B(1)–N(1) = -45.6(2).



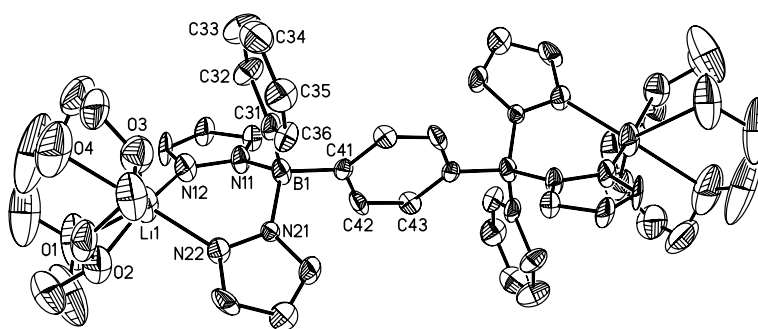
**Figure 3S:** Structure of **9** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): B(1)–N(11) = 1.432(5), B(1)–N(12) = 1.410(5), B(1)–C(1) = 1.587(5), B(3)–N(31) = 1.423(5), B(3)–N(32) = 1.412(5), B(3)–C(3) = 1.588(5), B(5)–N(51) = 1.416(5), B(5)–N(52) = 1.416(5), B(5)–C(5) = 1.594(5); C(1)–B(1)–N(11) = 117.7(3), C(1)–B(1)–N(12) = 119.8(3), N(11)–B(1)–N(12) = 122.5(3), C(3)–B(3)–N(31) = 117.0(3), C(3)–B(3)–N(32) = 119.9(3), N(31)–B(3)–N(32) = 123.1(3), C(5)–B(5)–N(51) = 118.9(3), C(5)–B(5)–N(52) = 118.7(3), N(51)–B(5)–N(52) = 122.4(3); C(2)–C(1)–B(1)–N(11) = -127.7(4), C(4)–C(3)–B(3)–N(31) = 122.7(4), C(6)–C(5)–B(5)–N(52) = -122.8(4).

**Table 1S.** Selected Crystallographic Data of the Compounds *m*-7, *p*-7, and 9.

	<i>m</i> -7	<i>p</i> -7	9
formula	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> B <sub>3</sub> N <sub>6</sub>
<i>fw</i>	274.02	274.02	371.98
color, shape	colorless, block	colorless, block	colorless, block
temp (K)	100(2)	173(2)	173(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
cryst syst	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.0240(12)	6.7166(6)	8.5070(11)
<i>b</i> (Å)	10.0761(14)	12.7645(8)	10.0520(13)
<i>c</i> (Å)	11.0822(16)	9.7065(7)	15.1233(17)
<i>α</i> (°)	88.784(11)	90	85.667(10)
<i>β</i> (°)	70.959(11)	93.278(7)	78.556(10)
<i>γ</i> (°)	84.598(12)	90	66.589(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	843.2(2)	830.82(11)	1163.2(2)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.079	1.095	1.062
<i>F</i> (000)	300	300	408
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.064	0.065	0.063
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.34 × 0.22 × 0.12	0.27 × 0.25 × 0.24	0.51 × 0.47 × 0.41
no. of rflns collected	10845	36418	17122
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3475 (0.0517)	1555 (0.0576)	4504 (0.0509)
data/restraints/parameter	3475 / 0 / 189	1555 / 0 / 97	4504 / 0 / 256
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.856	1.030	1.192
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0388, 0.0801	0.0392, 0.0977	0.0862, 0.2304
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0721, 0.0871	0.0514, 0.1029	0.0962, 0.2338
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.202, -0.169	0.238, -0.203	0.339, -0.292

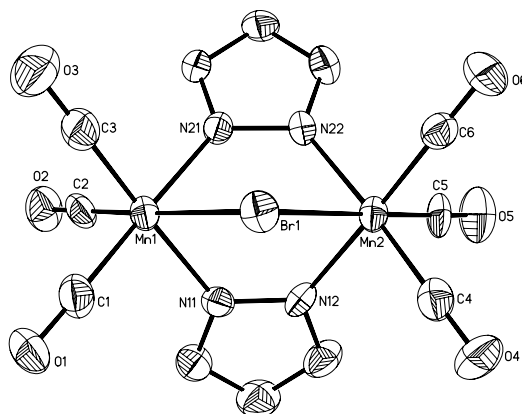
**Structure Description of  $p\text{-5(12-c-4)}_2$ .** In the solid state structure of the centrosymmetric lithium scorpionate  $p\text{-5(12-c-4)}_2$  (Figure 4S), each  $\text{Li}^+$  ion is coordinated to one molecule of 12-crown-4 and to two pyrazolyl rings ( $\text{Li(1)-N(12)} = 2.089(18)$  Å,  $\text{Li(1)-N(22)} = 2.087(16)$  Å;  $\text{N(12)-Li(1)-N(22)} = 89.4(7)^\circ$ ). The phenylene spacer is located in the plane bisecting the N-B-N angles, while the  $\text{C}_6\text{H}_5$ -rings are oriented almost perpendicular to it (dihedral angle  $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5 = 81.2^\circ$ ). The overall structure of  $p\text{-5(12-c-4)}_2$  closely resembles that of the  $\text{Li}^+$  salt of corresponding discorponates bearing two *tert*.-butyl<sup>1</sup> or two  $\text{C}_6\text{F}_5$ -substituents<sup>2</sup> instead of the phenyl rings.

(1) S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489-9496 (2) Morawitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409-1414.



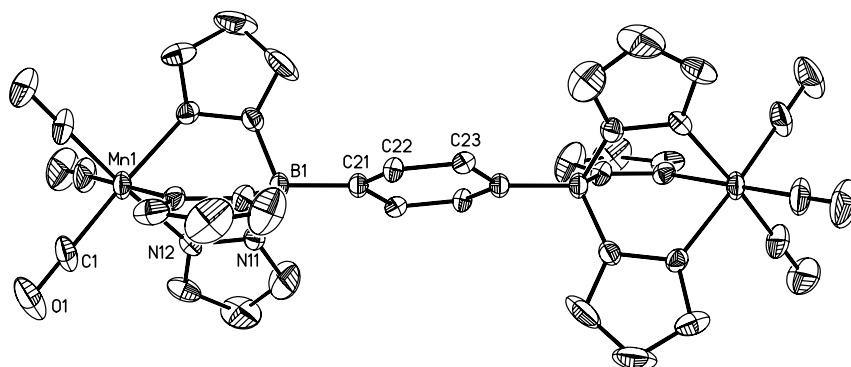
**Figure 4S:** Structure of  $p\text{-5(12-c-4)}_2$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^\circ$ ), and torsion angles ( $^\circ$ ):  $\text{B(1)-N(11)} = 1.607(8)$ ,  $\text{B(1)-N(21)} = 1.554(11)$ ,  $\text{B(1)-C(31)} = 1.613(14)$ ,  $\text{B(1)-C(41)} = 1.634(12)$ ,  $\text{Li(1)-N(12)} = 2.089(18)$ ,  $\text{Li(1)-N(22)} = 2.087(16)$ ;  $\text{N(11)-B(1)-N(21)} = 107.9(6)$ ,  $\text{N(12)-Li(1)-N(22)} = 89.4(7)$ ;  $\text{C(31)-B(1)-C(41)-C(42)} = 179.9(7)$ ,  $\text{N(11)-B(1)-C(41)-C(42)} = -59.2(10)$ ,  $\text{N(21)-B(1)-C(41)-C(42)} = 57.3(9)$ .

**Structure Description of  $6(\text{THF})_4^{\text{A}}$ :** The anionic moiety of  $6(\text{THF})_4^{\text{A}}$  features two triply bridged  $\text{Mn}(\text{CO}_3)$ -fragments. The average  $\text{Mn-N}$  bond length amounts to  $2.050(6)$  Å and is thus only slightly shorter than the average  $\text{Mn-N}$  bond length of  $2.072(5)$  Å in  $3(\text{Et}_2\text{O})$ . The the average  $\text{N-Mn-N}$  bond angle in  $6(\text{THF})_4^{\text{A}}$  is  $88.0(2)^\circ$  ( $3(\text{Et}_2\text{O})$ :  $87.8(2)^\circ$ ). This leads to the conclusion that replacement of one pyrazolide linker in  $3(\text{Et}_2\text{O})$  by a bridging bromide ion does not lead to significant strain in the rest of the molecule.



**Figure 5S:** Structure of the anionic moiety of  $6(\text{THF})_4^{\text{A}}$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^\circ$ ), and torsion angles ( $^\circ$ ):  $\text{Mn}(1)\text{--N}(11) = 2.058(6)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--N}(21) = 2.046(6)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--Br}(1) = 2.556(1)$ ,  $\text{Mn}(2)\text{--N}(12) = 2.054(6)$ ,  $\text{Mn}(2)\text{--N}(22) = 2.040(6)$ ,  $\text{Mn}(2)\text{--Br}(1) = 2.540(1)$ ;  $\text{N}(11)\text{--Mn}(1)\text{--N}(21) = 88.5(2)$ ,  $\text{N}(11)\text{--Mn}(1)\text{--Br}(1) = 85.5(2)$ ,  $\text{N}(21)\text{--Mn}(1)\text{--Br}(1) = 85.6(2)$ ,  $\text{N}(12)\text{--Mn}(2)\text{--N}(22) = 87.5(2)$ ,  $\text{N}(12)\text{--Mn}(2)\text{--Br}(1) = 87.4(2)$ ,  $\text{N}(22)\text{--Mn}(2)\text{--Br}(1) = 86.4(2)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--Br}(1)\text{--Mn}(2) = 90.8(1)$ .

**Structure Description of  $p\text{-11}$ :** Apart from the fact that it contains a  $p$ -phenylene rather than a  $m$ -phenylene linker, the molecular structure of  $p\text{-11}$  is closely related to the structure of  $m\text{-11}$ .



**Figure 6S:** Structure of  $p\text{-11}$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level; hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^\circ$ ), and torsion angles ( $^\circ$ ):  $\text{Mn}(1)\text{--N}(12) = 2.047(4)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{--C}(1) = 1.809(6)$ ;  $\text{N}(12)\text{--Mn}(1)\text{--N}(12^{\#}) = 85.8(1)$ ;  $\text{C}(22)\text{--C}(21)\text{--Br}(1)\text{--N}(11) = -145.1(7)$ .  $^{\#}$ Symmetry transformation used to generate equivalent atoms:  $1-x+y$ ,  $1-x$ ,  $z$ .

**Table 2S.** Selected Crystallographic Data of the Compounds *p*-**5**(12-c-4)<sub>2</sub>, **6**(THF)<sub>4</sub>, and *p*-**11**.

	<i>p</i> - <b>5</b> (12-c-4) <sub>2</sub>	<b>6</b> (THF) <sub>4</sub>	<i>p</i> - <b>11</b>
formula	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> BrLiMn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
<i>fw</i>	886.50	787.35	778.10
color, shape	colorless, needle	orange, plate	colorless, plate
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	triclinic	hexagonal
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 1	<i>R</i> -3
<i>a</i> (Å)	8.6293(18)	9.8143(7)	11.6044(14)
<i>b</i> (Å)	15.113(6)	13.4117(11)	11.6044(14)
<i>c</i> (Å)	18.731(4)	14.9784(12)	23.935(4)
<i>α</i> (°)	90	88.404(6)	90
<i>β</i> (°)	101.906(17)	75.817(6)	90
<i>γ</i> (°)	90	69.459(6)	120
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2390.2(12)	1786.3(2)	2791.3(7)
<i>Z</i>	2	2	3
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.232	1.464	1.389
<i>F</i> (000)	940	804	1182
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.084	1.880	0.735
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.20 × 0.08 × 0.04	0.27 × 0.24 × 0.08	0.27 × 0.15 × 0.04
no. of rflns collected	11132	21643	4866
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4461 (0.1332)	12164 (0.0737)	1202 (0.0913)
data/restraints/parameter	4461 / 0 / 298	12164 / 3 / 831	1202 / 3 / 91
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.872	0.971	0.994
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1093, 0.2050	0.0550, 0.1183	0.0645, 0.1480
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.3214, 0.2943	0.0763, 0.1280	0.1152, 0.1704
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.318, -0.251	0.506, -0.676	0.608, -0.394



**7.5 „*Rh<sup>I</sup>-complexes of ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands: assessment of their catalytic activity towards phenylacetylene polymerization*”**

**Thorsten Morawitz, Songsong Bao, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner**

*J. Organometal. Chem.* **2008**, eingereicht

Zusammenfassung in Kapitel 2.1 und 2.8

## **Rh<sup>I</sup>-complexes of ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands: assessment of their catalytic activity towards phenylacetylene polymerization**

Thorsten Morawitz, Songsong Bao, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Straße 7,  
D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

Fax: +49 69 798 29260

E-mail: [Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de)

*Abstract:* Two dinuclear Rh<sup>I</sup>-cyclooctadiene complexes [1,4-(cod)Rh(B(R')pz<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sub>2</sub>)Rh(cod)], linked by a ditopic scorpionate ligand, have been prepared and fully characterized (R' = Ph (**2**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**2<sup>F</sup>**); pz = pyrazolide). Both compounds were tested as catalysts for phenylacetylene polymerization but showed no catalytic activity. Attempts at the synthesis of corresponding complexes of the sterically more demanding ligands [1,4-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (R' = Ph (**4**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**4<sup>F</sup>**); pz<sup>Ph</sup> = 3-phenylpyrazolide) resulted in B-N bond cleavage and formation of the dinuclear complex [(cod)Rh(μ-pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>Rh(cod)] (**5**). **5** proved to be an efficient catalyst for the preparation of highly stereoregular head-to-tail *cis-transoidal* poly(phenylacetylene).

### **Keywords**

Boron / Ligand design / N-Ligands / Poly(phenylacetylene) / Rhodium

## Introduction

For decades, metal-mediated homogeneous catalysis relied almost exclusively on mononuclear metal complexes as catalytically active species [1], even though numerous metalloenzymes are known in nature for which the added value of a second cooperating metal ion in the active center is clearly proven [2]. Only in the last couple of years reports on bimetallic catalysis have been published which impressively demonstrate that synergistic effects between metal ions can also be achieved in artificially designed oligonuclear systems [3-11].

Our group has a long-standing interest in the development of oligotopic poly(pyrazol-1-yl)borate (“scorpionate” [12,13]) ligands [14-20] that are able to bring two metal ions into sufficiently close proximity so that they can act simultaneously on the same substrate molecule [21-25]. To identify promising applications of ditopic scorpionates of the general formula  $[1,4-(B(R')pz^R_2)-C_6H_4-(B(R')pz^R_2)]^{2-}$  ( $pz^R$ : 3-substituted pyrazolide) in homogeneous catalysis we chose to investigate the Rh-mediated polymerization of phenylacetylene, because (i) mononuclear complexes  $[(HB(R')pz^R_2)Rh(cod)]$  (cod: cyclooctadiene) reveal a high activity in this reaction [26], (ii) some benefit of two cooperating metal centers has already been confirmed for homogeneous *olefin* polymerization [27-31], and (iii) stereoregular poly(phenylacetylene) derivatives possess interesting and useful optoelectronic properties [32-38].

The catalytic performance of rhodium scorpionates as phenylacetylene polymerization catalysts is peculiar in several respects [26]. Firstly, both bis- and tris(pyrazol-1-yl)borate complexes of Rh(cod) have been successfully employed, even though in the case of  $[(HBpz^R_3)Rh(cod)]$  polymerization is hampered by the fact that an equilibrium exists [39] between the presumed catalytically active  $\kappa^2$  form and the  $\kappa^3$  form, which is most likely catalytically inactive. Secondly, the catalytic activity is strongly affected by the substituents R at the 3-positions of the pyrazolyl groups. Thirdly, the polymerization proceeds in a highly stereoregular manner for a variety of different phenylacetylene derivatives to give macromolecules with a head-to-tail *cis-transoid* structure.

Given this background, we decided to study whether the incorporation of two Rh(cod)-scorpionate complexes into the same catalyst molecule influences the performance of the catalyst and/or the stereoregularity of the polymerization process.

## Results and Discussion

We selected the dinuclear Rh(cod)-complexes **2** and **2<sup>F</sup>** (Scheme 1) to assess the impact of the electronegativity of the non-coordinating substituent R' on the stability of the molecular framework and the reactivity of the Rh<sup>I</sup>-ions. Moreover, we wanted to investigate whether the presence of the second Rh-center leads to catalytic activity even though bulky substituents in the 3-positions of the pyrazolyl rings are missing. For a direct comparison of the di- and the mononuclear catalysts it was also necessary to include complexes of the ditopic ligands **4** and **4<sup>F</sup>**, bearing sterically demanding 3-phenylpyrazolyl donors, in our study (Schemes 2, 3).

**Synthesis and Spectroscopical Characterization:** **2** and **2<sup>F</sup>** are available in high yield from the reaction of the bis(pyrazol-1-yl)borates **1** [40] and **1<sup>F</sup>** [20] with Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> (Scheme 1).

### --- Scheme 1 ---

The 3-phenylpyrazolyl-substituted scorpionate **4** is already known in the literature [24]. Its partially fluorinated congener **4<sup>F</sup>** was synthesized similar to **4** employing the aminoborane **3** [20] and 2 equivalents of a 1:1 mixture of Kpz<sup>Ph</sup> and Hpz<sup>Ph</sup> (Scheme 2).

Further treatment of **4** and **4<sup>F</sup>** with Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> in THF, however, did not give the corresponding Rh<sup>I</sup>-complexes but rather led to a multiplicity of products (NMR spectroscopical control) of which the doubly pyrazolide-bridged complex **5** could be isolated and structurally characterized (Scheme 3). These results are remarkable in the light of the successful synthesis of **2** and **2<sup>F</sup>** and given the background that the compound [(HBpz<sup>Ph,Me</sup><sub>3</sub>)Rh(cod)], in which a scorpionate ligand with 3-phenyl-5-methylpyrazolyl substituents coordinates to the Rh<sup>I</sup>-ion in a  $\kappa^2$ -mode, is also readily accessible [41]. We attribute our failure to prepare Rh<sup>I</sup>-complexes of **4** and **4<sup>F</sup>** to the facts that bis(pyrazol-1-yl)borate ligands tend to have a lower stability than tris(pyrazol-1-yl)borates [40] and that sterically encumbered poly(pyrazol-1-yl)borates are generally more prone to B-N-bond cleavage than less bulky derivatives [13, 42].

A targeted synthesis of complex **5** was achieved by reaction of Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> with 2 equivalents of Lipz<sup>Ph</sup> (Scheme 3).

### --- Schemes 2,3 ---

The proton NMR spectra of **2** and **2<sup>F</sup>** exhibit only one set of three signals for all four pyrazolyl rings which points towards highly symmetric structures in accord with a successful complexation of *both* bis(pyrazol-1-yl)borate moieties. This interpretation is further supported by the integral values of the scorpionate resonances on one hand and the cyclooctadiene

signals on the other (discorpionate : cod = 1 : 2). The cod-ligands give rise to three multiplets with integral values of 4H, 4H, and 8H in the aliphatic region of the proton spectrum together with two resonances (each integrating 4H) in the typical range of olefinic protons (**2**:  $\delta$  = 3.68-3.75, 4.01-4.08; **2<sup>F</sup>**:  $\delta$  = 3.69-3.73, 4.35-4.43). The concomitant  $^{13}\text{C}$  NMR resonances appear at 30.3, 31.2, 80.9, 81.2 ppm (**2**) and 31.0, 31.2, 82.0, 82.8 ppm (**2<sup>F</sup>**); signals belonging to coordinated olefinic carbon atoms are split into doublets due to Rh-C coupling ( $^1J_{\text{RhC}}$  in the range between 11.9 Hz and 13.0 Hz).

The  $^{11}\text{B}$  NMR resonance of the potassium scorpionate **4<sup>F</sup>** appears at 0.4 ppm, thereby testifying to the presence of tetra-coordinated boron nuclei [43]. Similar to **2** and **2<sup>F</sup>**, all pyrazolyl rings of **4<sup>F</sup>** are magnetically equivalent and the 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4$  fragment gives rise to one singlet proton resonance. The proton integral ratios confirm the presence of four 3-phenylpyrazolyl fragments *per* 1,4-phenylene linker. Three multiplets at -163.5, -157.3, and -131.5 ppm appear in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of **4<sup>F</sup>**, which is the typical signal pattern of  $\text{C}_6\text{F}_5$  substituents in related scorpionates (cf. the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of **1<sup>F</sup>**:  $\delta$  = -167.9, -163.3, -135.8 [20]).

The integral ratio of the 3-phenylpyrazolide rings and the cod ligands in complex **5** is 1:1. In contrast to **2** and **2<sup>F</sup>** we find 8 cyclooctadiene resonances both in the  $^1\text{H}$  and in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **5**, which is in agreement with an average  $C_2$ -symmetric structure similar to the configuration of **5** that has been established by X-ray crystallography (see Figure 3). However, it has to be mentioned that the NMR data in THF- $d_8$  would also be in accord with a monomeric solution structure of the form  $(\text{thf})(\text{pz}^{\text{Ph}})\text{Rh}(\text{cod})$ . For this reason, we have also recorded the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **5** in the non-coordinating solvent  $\text{CDCl}_3$  and found an identical signal pattern, which indicates that the dimeric structure of **5** remains intact in solution. Moreover, the mass spectrum of **5** revealed a peak at  $m/z = 708$ , corresponding to the molecular mass of the dinuclear species [**5**] $^+$ .

### X-ray Crystal Structure Determinations:

The  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -complex **2** crystallizes from THF with two equivalents of non-coordinating THF molecules (2:2 THF; Figure 1). In the solid state, the molecule possesses a center of inversion located at the midpoint of the 1,4-phenylene bridge. The two Rh-N bond lengths of 2.091(3) Å and 2.103(4) Å, as well as the distances between the Rh-ions and the centroids (COGs) of the olefinic cyclooctadiene bonds (2.021 Å, 2.028 Å) compare well to the corresponding bond lengths in the mononuclear scorpionate complex  $[(\text{pzBpz}_3)\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})]$  [44]. The most important

bond angles about the Rh-ion in **2**·2 THF are N(12)–Rh(1)–N(22) = 88.7(1)° and COG[C(1)=C(2)]–Rh(1)–COG[C(5)=C(6)] = 87.7°. With respect to the scorpionate ligand, we observe all B–N- and B–C bonds in the same range as in the lithium derivative **1** [40]. The most pronounced deviation of a X–B(1)–Y bond angle in **2**·2 THF from the ideal value of 109.5° is found for C(31)–B(1)–C(41), which is widened to 114.5(3)°.

#### --- Figure 1 ---

Single crystals of the partially fluorinated complex **2<sup>F</sup>** (incorporating 2 equivalents of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were grown from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane at r. t. (Figure 2). Different from **2**·2 THF, **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> adopts a conformation with a mirror plane that coincides with the 1,4-phenylene spacer. Moreover, the two C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> substituents point into the same direction, while the Ph-rings of **2**·2 THF are in a *trans*-arrangement with respect to the B–B-axis. Compared to **2**·2 THF, there is no significant effect of the electron-withdrawing C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> fragments on the B–N, B–C, Rh–N, or Rh–C bonds. The B–C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> bonds (1.657(4) Å, 1.662(4) Å), however, are somewhat longer than the B–Ph bonds in **2**·2 THF (1.618(6) Å). Moreover, the intramolecular distances between the Rh-centers and the *ipso*-carbon atoms of the aryl substituents are significantly shorter in **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Rh(1)···C(51) = 3.290 Å; Rh(2)···C(41) = 3.169 Å) than in **2**·2 THF (Rh(1)···C(41) = 3.377 Å). This feature is likely attributable to a weak interaction between the electron-poor C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> rings and the charge density localized in the Rh<sup>I</sup>-d<sub>z<sup>2</sup></sub> orbital.

#### --- Figure 2 ---

Two pseudopolymorphs of **5** (**5**·THF / **5**) crystallized from the reaction mixtures of **4** / **4<sup>F</sup>** and Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>, even though the crystallization conditions were rather similar (binary solvent mixture of THF and hexane; r. t.). The asymmetric unit of **5** contains two crystallographically independent molecules **5<sub>A</sub>** and **5<sub>B</sub>**. Since the key structural parameters of **5**·THF, **5<sub>A</sub>** and **5<sub>B</sub>** are the same within the experimental error margins, only **5<sub>A</sub>** is discussed here. The molecular framework of **5<sub>A</sub>** consists of two Rh<sup>I</sup>(cod)-fragments bridged by two 3-phenylpyrazolide ligands in a head-to-tail arrangement (Figure 3).

#### --- Figure 3 ---

Both Rh<sup>I</sup>-ions are located in a square-planar ligand environment with Rh–N bond lengths ranging from 2.079(3) Å to 2.116(3) Å. The longest bonds are observed for Rh(1)–N(32) = 2.116(3) Å and Rh(2)–N(12) = 2.093(3) Å, which suffer most from the steric repulsion between the cod ligands and the phenyl rings (the unsubstituted parent compound [(cod)Rh(*μ*-pz)<sub>2</sub>Rh(cod)] features Rh–N bond lengths of 2.074(8) Å [45]). The Rh–COG(olefin) distances fall in the interval between 2.018 Å and 2.041 Å. Again, these differences are attributable to different degrees of steric congestion. All in all, no significant differences between the bond

lengths and angles about Rh<sup>I</sup> are evident in **5<sub>A</sub>** as compared to **2** or **2<sup>F</sup>**. However, we note that the intramolecular Rh-Rh distances of 3.207(1) Å in **5** are slightly shorter than in [(cod)Rh( $\mu$ -pz)<sub>2</sub>Rh(cod)] (3.267(2) Å [45]).

### Polymerization Reactions:

In our initial attempts, we added small quantities of the dinuclear complexes **2** and **2<sup>F</sup>** to solutions of phenylacetylene in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. None of these experiments led to the formation of poly(phenylacetylene) (PPA).

We then employed the crude products of the reactions of **4** and **4<sup>F</sup>** with Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> as phenylacetylene polymerization catalysts. After 24 h at r. t., PPA was obtained in yields exceeding 90 %, which is comparable to the results that have been reported for the bis- and tris(pyrazol-1-yl)borate complexes [(H<sub>2</sub>Bpz<sup>R</sup><sub>2</sub>)Rh(cod)] and [(HBpz<sup>R</sup><sub>3</sub>)Rh(cod)] with sterically demanding substituents R in the 3-positions of the pyrazolyl rings [26]. Our polymeric samples gave well-resolved <sup>1</sup>H NMR spectra with resonances at 5.84 ppm (=CH) and 6.62-6.65 / 6.92-6.96 (Ph) ppm, in excellent agreement with published data for a stereoregular head-to-tail *cis-transoidal* structure [26]. With respect to the elucidation of the stereostructure of our PPA sample, the vinyl signal at 5.84 ppm is particularly revealing, because it is characteristic to the absorption of a *cis* proton, whereas the vinyl proton in *trans*-poly(phenylacetylene) absorbs at 6.78 ppm [34].

After we had identified complex **5** as one major constituent of the product mixture obtained from **4** / **4<sup>F</sup>** and Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>, we also examined this compound with regard to catalytic activity. Again, PPA formed in almost quantitative yield after a 24 h reaction time (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r. t.), and its NMR spectra indicated a very high degree of stereoregularity (head-to-tail, *cis-transoidal*). A preliminary molecular weight determination using gel permeation chromatography gave values of  $M_w = 100.000 \text{ g mol}^{-1}$  and  $M_w/M_n = 4.6$ . It is revealing to put the results obtained with **5** in context with a previous report by Ardizzoia on the reactivity of the related Rh<sup>I</sup> complex [Ph<sub>3</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Rh( $\mu$ -dcmpz)<sub>2</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>3</sub>] (Hdcmpz = 3,5-dicarbomethoxypyrazole) towards phenylacetylene and acetylene [46]. With phenylacetylene as substrate, trimerization reactions to 1,2,4-triphenylbenzene (3 %) and 1,3,5-triphenylbenzene (14 %) took place, together with the formation of head-to-head dimers (Ph-CC-CH=CH-Ph; 52 %) and head-to-tail dimers (Ph-CC-C(Ph)=CH<sub>2</sub>; 31 %). Parent acetylene, however, was polymerized to give a *cis/trans* polyacetylene mixture.

## Conclusion

The purpose of this paper was to evaluate the potential of dinuclear Rh<sup>I</sup>-cyclooctadiene complexes [1,4-(cod)Rh(B(R')pz<sup>R</sup><sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sup>R</sup><sub>2</sub>)Rh(cod)] as catalysts for the preparation of poly(phenylacetylene) (PPA; R' = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; pz<sup>R</sup> = pyrazolide, 3-phenylpyrazolide). To this end, we first tested the derivatives **2** (R' = Ph; R = H) and **2<sup>F</sup>** (R' = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; R = H) which, however, showed no catalytic activity at all. Subsequent attempts at the synthesis of corresponding complexes of the sterically more hindered ligands [1,4-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (R' = Ph (**4**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**4<sup>F</sup>**)) resulted in the formation of mixtures of several products. These crude mixtures performed very well in the polymerization of phenylacetylene and provided highly stereoregular head-to-tail *cis-trans*oidal PPA. A closer investigation of the catalytically active samples revealed that they contained the 3-phenylpyrazolide-bridged dinuclear species [(cod)Rh(μ-pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>Rh(cod)] (**5**). The formation of **5** requires B-N bond cleavage in **4** and **4<sup>F</sup>**. This degradation pathway can obviously not be suppressed by increasing the electronegativity of the substituent R' (i.e. Ph vs. C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), but depends to a great extent on the steric bulk of the pyrazolyl rings (i.e. pz vs. pz<sup>Ph</sup>) as evidenced by the successful formation of **2** and **2<sup>F</sup>**.

An authentic sample of **5**, prepared from Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> and Lipz<sup>Ph</sup>, showed essentially the same catalytic behavior as the heterogeneous mixture of Rh-compounds described above. This leads to the conclusion that easily accessible dinuclear complexes of type **5** have promising potential for the homogeneous polymerization of phenylacetylene. We are currently studying the influence of the substitution pattern of the pyrazolide bridges on the polymerization kinetics as well as on the structure and the molecular weight distribution of the produced poly(phenylacetylene).



## Experimental Section

**General Considerations:** All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CDCl}_3$  were passed through a 4 Å molecular sieves column prior to use. All other solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone. NMR: Bruker AMX 250, AMX 300, AMX 400, Bruker DPX 250.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  NMR shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks.  $^{11}\text{B}$ - and  $^{19}\text{F}$  NMR shifts are reported relative to external  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  and  $\text{CFCl}_3$ , respectively. Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, m = multiplet, n. o. = signal not observed, *i* = ipso, *o* = ortho, *m* = meta, *p* = para, pz = pyrazolide,  $\text{pz}^{\text{Ph}}$  = 3-phenylpyrazolide. All NMR spectra were run at room temperature. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the Goethe-University Frankfurt, Germany. Compounds **1** [40], **1<sup>F</sup>** [20], **3** [20], and **4** [24] were synthesized according to published procedures.

**Synthesis of 2.**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (0.148 g, 0.30 mmol) in THF (20 mL) was added to a solution of **1** (0.160 g, 0.30 mmol) in THF (20 mL). The clear yellow mixture was stirred at r. t. for 12 h. All volatiles were removed under reduced pressure and the product was extracted into  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 40$  mL). The extract was evaporated and the solid residue dried in vacuo. Yield of **2**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 0.218 g (71 %). Single crystals of **2**·2 THF suitable for X-ray analysis were grown by storing a saturated THF solution at r. t.  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.2 ( $h_{1/2} = 520$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.47-1.53 (m, 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.73 (m, 8H, cod- $\text{CH}_2$ ), 2.22-2.30 (m 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 3.68-3.75, 4.01-4.08 ( $2 \times$  m,  $2 \times$  4H, cod-CH), 6.15 (vtr, 4H,  $\text{pzH-4}$ ), 6.74-6.79 (m, 4H, Ph), 6.98 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.23-7.28 (m, 6H, Ph), 7.42, 7.48 ( $2 \times$  d,  $2 \times$  4H,  $2 \times {}^3J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $\text{pzH-3,5}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 30.3, 31.2 (cod- $\text{CH}_2$ ), 80.9, 81.2 ( $2 \times$  d,  ${}^1J_{\text{RhC}} = 12.3$  Hz, 12.9 Hz, cod-CH), 104.7 ( $\text{pzC-4}$ ), 126.7, 127.7, 134.4 (Ph), 135.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.1, 140.2 ( $\text{pzC-3,5}$ ), n. o. (CB). Elemental anal.  $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_8\text{Rh}_2$  [942.37]  $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [84.93]: calcd.: C, 54.95; H, 5.10; N, 10.91; found: C, 54.96; H, 5.43; N, 11.15 (the relative amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  present in the sample was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy).

**Synthesis of 2<sup>F</sup>.** Neat  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (0.237 g, 0.48 mmol) was added to a solution of **1<sup>F</sup>** (0.344 g, 0.48 mmol) in toluene (50 mL). The resulting clear yellow solution was stirred at r. t. for 12 h, whereupon a colorless solid precipitated. The precipitate was removed by filtration and the filtrate evaporated to dryness. The solid residue was extracted into  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 80$  mL) and dried in vacuo. Yield of **2<sup>F</sup>**·0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 0.399 g (71 %). X-ray quality crystals of **2<sup>F</sup>**·2

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were obtained by gas-phase diffusion of hexane into a saturated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution.  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 0.1 ( $h_{1/2} = 360$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 1.76-1.78 (m, 8H, cod- $\text{CH}_2$ ), 1.84-1.93, 2.47-2.56 ( $2 \times$  m,  $2 \times$  4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 3.69-3.73, 4.35-4.43 ( $2 \times$  m,  $2 \times$  4H, cod-CH), 6.17 (vtr, 4H, pzH-4), 7.29 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.48, 7.55 ( $2 \times$  d,  $2 \times$  4H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2.0 Hz, pzH-3,5).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 31.0, 31.2 (cod- $\text{CH}_2$ ), 82.0, 82.8 ( $2 \times$  d,  $^1J_{\text{RhC}} = 11.9$  Hz, 13.0 Hz, cod-CH), 105.6 (pzc-4), 135.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.0, 141.0 (pzc-3,5), n. o. (CB, CF).  $^{19}\text{F}$  NMR (282.3 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): -166.9 (m, 4F, F-*m*), -161.3 (m, 2F, F-*p*), -137.3 (m, 4F, F-*o*). Elemental anal.  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_8\text{Rh}_2$  [1122.24]  $\times$  0.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [84.93]: calcd.: C, 47.95; H, 3.55; N, 9.62; found: C, 48.28; H, 3.84; N, 9.50 (the relative amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  present in the sample was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy).

**Synthesis of  $4^{\text{F}}$ .** A solution of **3** (0.87 g, 1.68 mmol) in toluene (30 mL) was added to a suspension of  $\text{Kpz}^{\text{Ph}}$  (0.61 g, 3.36 mmol) and  $\text{Hpz}^{\text{Ph}}$  (0.48 g, 3.36 mmol) in toluene (20 mL) and stirred at r. t. for 10 h. The solvent was removed in vacuo and the resulting colorless residue was washed with hexane (50 mL) and dried in vacuo. Yield: 1.28 g (70 %). For further purification, the entire product was dissolved in a small amount of THF (5 mL) and precipitated into hexane (30 mL).  $^{11}\text{B}$  NMR (96.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.4 ( $h_{1/2} = 590$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (300.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.39 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, pzH-4), 7.00-7.05 (m, 12H, Ph), 7.40 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.44-7.48 (m, 8H, Ph), 7.74 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, pzH-5).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 102.8 (pzc-4), 126.9, 128.5, 129.0 (Ph), 134.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.5 (Ph-*i*), 138.3 (pzc-5), 153.9 (pzc-3), n. o. (CB, CF).  $^{19}\text{F}$  NMR (282.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -163.5 (m, 4F, F-*m*), -157.3 (m, 2F, F-*p*), -131.5 (br, 4F, F-*o*). Elemental anal.  $\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{K}_2\text{N}_8$  [1082.63]: calcd.: C, 59.91; H, 2.98; N, 10.35; found: a decent elemental analysis was not obtained as a result of varying amounts of coordinated THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . However, according to NMR spectroscopy, the ligand was pure and could thus be used for further complexation studies.

**Reaction of **4** with  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$ .**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (0.094 g, 0.19 mmol) in THF (15 mL) was added to a solution of **4** (0.159 g, 0.19 mmol) in THF (15 mL). After the clear yellow solution had been stirred at r. t. for 18 h, all volatiles were removed under reduced pressure. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the solid residue showed a complex mixture of products. Few orange single crystals of **5**·THF were grown by gas phase diffusion of hexane into a saturated THF solution of the product mixture.

**Reaction of  $4^{\text{F}}$  with  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$ .** The reaction was performed similar to the case of **4** and  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  using  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (0.039 g, 0.08 mmol) and  $4^{\text{F}}$  (0.086 g, 0.08 mmol). Few orange single crystals of **5** were grown by gas phase diffusion of hexane into a saturated THF solution of the product mixture.

**Synthesis of 5.** Toluene (20 mL) was added to a mixture of neat  $\text{LipZ}^{\text{Ph}}$  (0.066 g, 0.44 mmol) and neat  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (0.108 g, 0.22 mmol) at r. t. The resulting pale orange solution was stirred for 18 h. After the solvent had been removed in vacuo the product was extracted into  $\text{C}_6\text{H}_6$  (40 mL). After filtration, the filtrate was evaporated to dryness. Yield: 0.145 g (93 %). Orange crystals of **5** were grown from a saturated THF solution at r. t. by slow evaporation of the solvent.  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 1.51-1.60 (m, 2H, cod- $\text{CH}_2$ ), 1.85-2.00 (m, 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 2.01-2.13 (m, 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 2.66-2.76 (m, 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 2.89-2.99 (m, 2H, cod- $\text{CH}_2$ ), 3.40-3.44 (m, 2H, cod-CH), 4.05-4.10 (m, 4H, cod-CH), 4.70-4.74 (m, 2H, cod-CH), 6.23 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, pzH-4), 7.28 (tr, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, Ph-*p*), 7.43 (vtr, 4H, Ph-*m*), 7.49 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, pzH-5), 8.29 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, Ph-*o*).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): 30.1, 31.6, 32.7, 32.9 (cod- $\text{CH}_2$ ), 78.0, 82.5, 83.2, 83.8 ( $4 \times \text{d}$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 11.7$  Hz, 11.9 Hz, 13.6 Hz, 11.4 Hz, cod-CH), 104.7 (pzC-4), 127.8 (Ph-*p*), 128.1 (Ph-*o*), 128.8 (Ph-*m*), 136.0 (Ph-*i*), 138.6 (pzC-5), 152.5 (pzC-3). ESI-MS:  $m/z = 708$  [**5**] $^+$ . Elemental anal.  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Rh}_2$  [708.50]: calcd.: C, 57.64; H, 5.41; N, 7.91; found: C, 57.79; H, 5.43; N, 8.00.

**Polymerization of Phenylacetylene I.** 0.022 g of the crude product obtained from the reaction of **4** (or **4**<sup>F</sup>) with  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) at r. t. Phenylacetylene (0.157 g, 1.54 mmol) was added to the yellow solution via syringe, whereupon the reaction mixture immediately turned red. The mixture was stirred for 24 h to complete polymerization. MeOH (30 mL) was added to the viscous liquid to precipitate the polymer as a yellow powder, which was washed with hexane ( $2 \times 20$  mL) and dried in vacuo. Yield: 0.145 g (92 %).  $^1\text{H}$  NMR (250.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.84 (s, 1H, =CH), 6.62-6.65 (m, 2H, Ph-*o*), 6.92-6.96 (m, 3H, Ph-*m/p*).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 126.7 (Ph-*p*), 127.6, 127.8 (Ph-*o,m*), 131.8 (=CH), 139.3 (Ph-*i*), 142.9 (PhC=). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3053$  (s), 1596 (s), 1489 (s), 1444 (s), 1073 (s), 1028 (s), 882 (br), 753 (shoulder), 737 (s), 695 (s).

**Polymerization of Phenylacetylene II.** The reaction protocol was the same as above and the polymer obtained showed identical NMR- and IR spectra. Amounts employed: **5** (0.040 g, 0.056 mmol), phenylacetylene (0.577 g, 5.65 mmol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL). Yield: 0.520 g (90 %).

**X-ray Crystallography:** Data collections were performed on a Stoe IPDS-II two circle diffractometer with graphite-monochromated  $\text{MoK}_\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections with the MULABS option [47] in the program PLATON [48] were performed. Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods [49] and refined with full-matrix least-squares on  $F^2$  using the program SHELXL-97 [50]. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model.

Compound **2** crystallizes together with two equivalents of non-coordinating THF (**2**·2 THF). Compound **2<sup>F</sup>** crystallizes together with two equivalents of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The solvent molecules are disordered over two positions with occupancy factors of 0.53(1) and 0.47(1). In the disordered CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules, all C-Cl bond lengths on one hand as well as all Cl···Cl distances on the other were restrained to have the same values with an effective esd of 0.02 Å. Compound **5** contains two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit (**5<sub>A</sub>**, **5<sub>B</sub>**). Although **5** is an achiral compound, **5**·THF crystallizes in a chiral space group and crystals of both enantiomorphous structures have been investigated, i.e. **5**·THF-*P*<sub>65</sub> and **5**·THF-*P*<sub>61</sub>. The absolute structures have been confirmed by the Flack-*x*-parameter (-0.07(4) for **5**·THF-*P*<sub>65</sub>; -0.06(3) for **5**·THF-*P*<sub>65</sub>).

CCDC-691989 (**2**·2 THF), 691990 (**2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 691991 (**5**), 691992 (**5**·THF-*P*<sub>65</sub>), and 692179 (**5**·THF-*P*<sub>61</sub>) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Acknowledgments.** M. W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support. T. M. wishes to thank the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for a Ph.D. grant.

**Supporting Information Available:**

Crystallographic data of **2**·2 THF, **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **5**, **5**·THF-*P*<sub>65</sub> and **5**·THF-*P*<sub>61</sub> in the Crystallographic Information File (CIF) format.

## References

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 3 Vols.: A Comprehensive Handbook, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte (Eds.), *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [3] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* 95 (1989) 41-107.
- [4] M. Sawamura, M. Sudoh, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3309-3310.
- [5] A. Schneider, L. H. Gade, M. Breuning, G. Bringmann, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* 17 (1998) 1643-1645.
- [6] S. Fabre, B. Findeis, D. J. M. Trösch, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* (1999) 577-578.
- [7] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 421-431.
- [8] P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 75-86.
- [9] A. Fukuoka, S. Fukagawa, M. Hirano, N. Koga, S. Komiya, *Organometallics* 20 (2001) 2065-2075.
- [10] B. M. Trost, T. Mino, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2410-2411.
- [11] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 683-724.
- [12] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943-980.
- [13] S. Trofimenko, *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, 1999.
- [14] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* 129 (1996) 603-606.
- [15] F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2103-2111.
- [16] S. L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4928-4936.
- [17] A. Haghirilkechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* 23 (2004) 2597-2604.
- [18] A. Haghirilkechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10656-10666.
- [19] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* (2007) 4594-4598.

- [20] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1409-1414.
- [21] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 23 (2004) 2107-2113.
- [22] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9489–9496.
- [23] S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2590-2601.
- [24] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1570-1574.
- [25] K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* (2008) DOI: 10.1002/chem.200800588.
- [26] H. Katayama, K. Yamamura, Y. Miyaki, F. Ozawa, *Organometallics* 16 (1997) 4497-4500.
- [27] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12725-12741.
- [28] G. P. Abramo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13966-13967.
- [29] H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10788-10789.
- [30] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6542-6543.
- [31] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* 23 (2004) 5112-5114.
- [32] E. T. Kang, P. Ehrlich, A. P. Bhatt, W. A. Anderson, *Macromolecules* 17 (1984) 1020-1024.
- [33] M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 265-282.
- [34] C. W. Lee, K. S. Wong, W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 67-74.
- [35] J. C. Salomone, *Polymeric Materials Encyclopedia* Vol. 8, CRC Press, New York, 1996.
- [36] C.-H. Ting, J.-T. Chen, C.-S. Hsu, *Macromolecules* 35 (2002) 1180-1189.
- [37] M. Tabata, Y. Watanabe, S. Muto, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 1174-1178.
- [38] T. Aoki, T. Kaneko, M. Teraguchi, *Polymer* 47 (2006) 4867-4892.
- [39] U. E. Bucher, A. Currao, R. Nesper, H. Rügger, L. M. Venanzi, E. Younger, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 66-74.
- [40] T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* (2008), in press.

- [41] T. Ruman, Z. Ciunik, A. M. Trzeciak, S. Wołowiec, J. J. Ziółkowski, *Organometallics* 22 (2003) 1072-1080.
- [42] S. Bieller, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1559-1572.
- [43] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, 1978.
- [44] M. Cocivera, G. Ferguson, B. Kaitner, F. J. Lalor, D. J. O'Sullivan, M. Parvez, B. Ruhl, *Organometallics* 1 (1982) 1132-1139.
- [45] K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, S. R. Stobart, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *Organometallics* 2 (1983) 1447-1451.
- [46] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Cenini, G. LaMonica, N. Masciocchi, A. Maspero, J. *Mol. Catal. A: Chemical* 204-205 (2003) 333-340.
- [47] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* A51 (1995) 33-38.
- [48] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 7-13.
- [49] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A46 (1990) 467-473.
- [50] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 Structure Solution and Refinement Package*, Universität Göttingen, Göttingen, 1997.

## Figure captions

**Scheme 1:** Synthesis of the dinuclear Rh(cod)-complexes **2** and **2<sup>F</sup>**. (i) **2**: r. t., THF; **2<sup>F</sup>**: r. t., toluene.

**Scheme 2:** Synthesis of the sterically demanding ditopic scorpionate ligand **4<sup>F</sup>**. (i) r. t., toluene.

**Scheme 3:** Degradation of **4** and **4<sup>F</sup>** by Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> to give the dinuclear pyrazolide-bridged complex **5**; targeted synthesis of **5**. (i) r. t., THF; (ii) r. t., toluene.

**Figure 1:** Structure of **2**·2 THF in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. H atoms and the THF molecules are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°): B(1)–N(11) = 1.573(6), B(1)–N(21) = 1.573(6), B(1)–C(31) = 1.625(6), B(1)–C(41) = 1.618(6), Rh(1)–N(12) = 2.091(3), Rh(1)–N(22) = 2.103(4), Rh(1)–COG[C(1)=C(2)] = 2.028, Rh(1)–COG[C(5)=C(6)] = 2.021; N(11)–B(1)–N(21) = 107.3(3), C(31)–B(1)–C(41) = 114.5(3), N(12)–Rh(1)–N(22) = 88.7(1), COG[C(1)=C(2)]–Rh–COG[C(5)=C(6)] = 87.7.

**Figure 2:** Structure of **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. H atoms and the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°): B(1)–N(11) = 1.570(2), B(1)–C(31) = 1.620(4), B(1)–C(51) = 1.662(4), B(2)–N(21) = 1.568(3), B(2)–C(34) = 1.625(4), B(2)–C(41) = 1.657(4), Rh(1)–N(12) = 2.098(2), Rh(1)–COG[C(1)=C(2)] = 2.034, Rh(2)–N(22) = 2.097(2), Rh(2)–COG[C(5)=C(6)] = 2.033; N(11)–B(1)–N(11<sup>#</sup>) = 105.9(2), N(21)–B(2)–N(21<sup>#</sup>) = 105.4(2), N(12)–Rh(1)–N(12<sup>#</sup>) = 87.6(1), N(22)–Rh(2)–N(22<sup>#</sup>) = 86.6(1). <sup>#</sup>Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: x, -y+1, z.

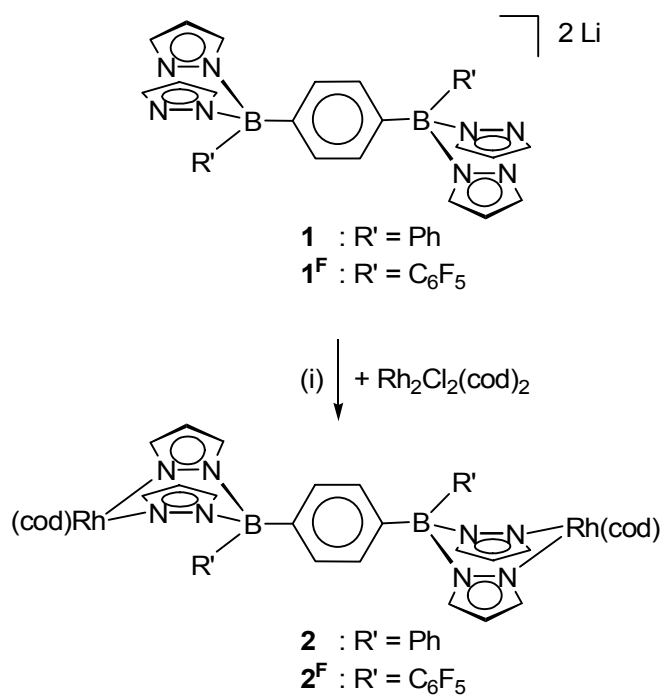
**Figure 3:** Structure of **5<sub>A</sub>** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): Rh(1)–N(11) = 2.085(3), Rh(1)–N(32) = 2.116(3), Rh(1)–COG[C(1)=C(2)] = 2.041, Rh(1)–COG[C(5)=C(6)] = 2.021, Rh(2)–N(12) = 2.093(3), Rh(2)–N(31) = 2.079(3), Rh(2)–COG[C(51)=C(52)] = 2.036, Rh(2)–COG[C(55)=C(56)] = 2.018, Rh(1)–Rh(2) = 3.207(1) Å; N(11)–Rh(1)–N(32) = 87.4(1), N(12)–Rh(2)–N(31) = 87.3(1); Rh(1)–N(11)–N(12)–Rh(2) = -17.5(3), Rh(1)–N(32)–N(31)–Rh(2) = -17.2(3).



**Table 1.** Selected Crystallographic Data of **2**·2 THF, **2<sup>F</sup>**·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and **5**.

	<b>2</b> ·2 THF	<b>2<sup>F</sup></b> ·2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>5</b>
formula	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> · 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>46</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>10</sub> N <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>
<i>fw</i>	1086.59	1292.15	708.50
color, shape	light yellow, plate	light yellow, block	orange, block
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	13.8489(15)	18.6778(7)	13.3910(6)
<i>b</i> (Å)	9.1972(10)	15.3032(7)	14.4836(6)
<i>c</i> (Å)	20.676(3)	18.4775(7)	15.3410(7)
<i>α</i> (deg)	90	90	89.883(4)
<i>β</i> (deg)	103.502(9)	106.265(3)	87.149(4)
<i>γ</i> (deg)	90	90	87.225(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2560.7(5)	5070.0(4)	2968.2(2)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.409	1.693	1.585
<i>F</i> (000)	1124	2584	1440
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0.693	0.943	1.142
cryst. size (mm)	0.18 × 0.15 × 0.09	0.52 × 0.48 × 0.46	0.51 × 0.48 × 0.42
reflections collected	29512	34177	56499
indep. rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4404(0.0862)	4853(0.0376)	13610(0.0709)
data/restraints/params	4404 / 0 / 308	4853 / 7 / 387	13610 / 0 / 721
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	1.079	1.157
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0426, 0.0990	0.0278, 0.0720	0.0440, 0.1084
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0625, 0.1074	0.0281, 0.0722	0.0461, 0.1096
Largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.614 and -0.631	0.491, -0.436	1.320, -1.654

Scheme 1



Scheme 2

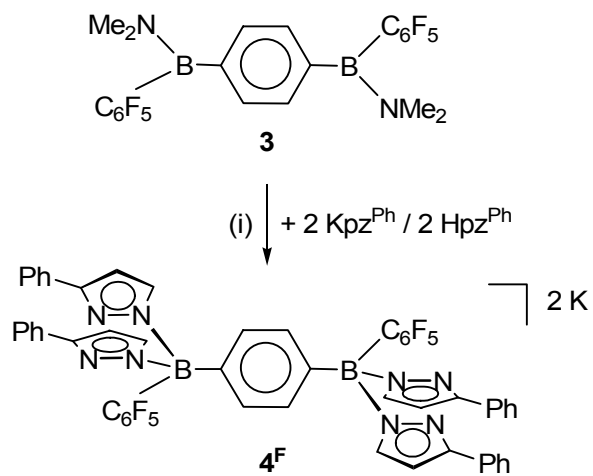




Figure 2

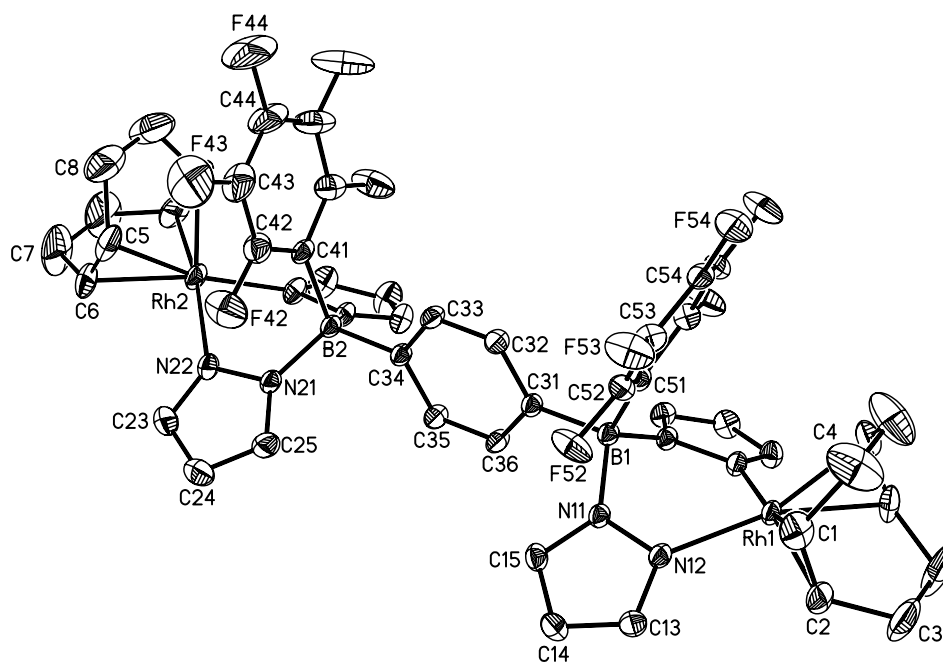
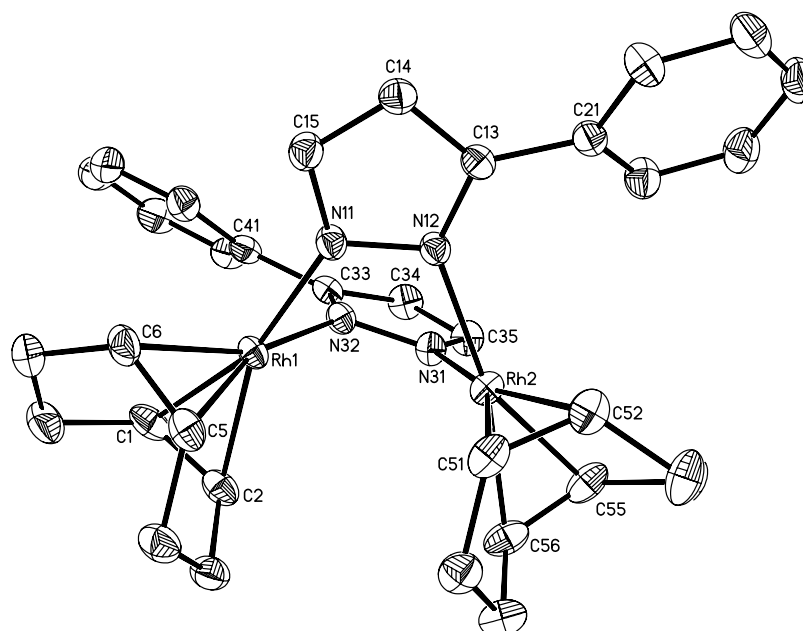


Figure 3



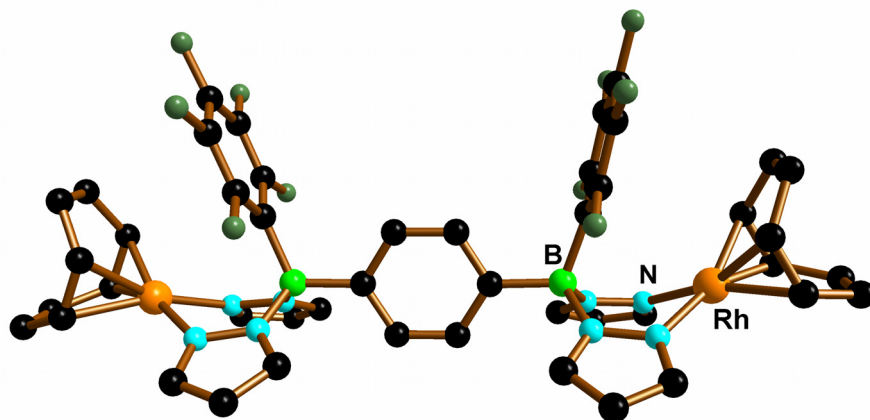
For Table of Contents Use Only

**Rh<sup>I</sup>-complexes of ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligands: assessment of their catalytic activity towards phenylacetylene polymerization**

Thorsten Morawitz, Songsong Bao, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Novel ditopic 1,4-phenylene-bridged bis(pyrazol-1-yl)borate ligands have been used for the synthesis of dinuclear Rh<sup>I</sup>-cyclooctadiene complexes [1,4-(cod)Rh(B(R')pz<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sub>2</sub>)Rh(cod)] (R' = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; pz = pyrazolide). Treatment of the related 3-phenylpyrazolyl-substituted discorponates [1,4-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(B(R')pz<sup>Ph</sup><sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> with Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> did not lead to the formation of the corresponding Rh<sup>I</sup>-complexes but gave the compound [(cod)Rh(μ-pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>Rh(cod)] which proved to be an efficient catalyst for the preparation of highly stereoregular head-to-tail *cis-trans*oidal poly(phenylacetylene).

Graphic for Table of Contents



## 8 Dank

In erster Linie gebührt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Wagner, der mich während der Dissertation mit vollen Kräften unterstützt hat und mir die Bearbeitung des Themas unter grösstmöglicher wissenschaftlicher Freiheit ermöglichte.

Dr. Hans-Wolfram Lerner danke ich für die vielen interessanten Diskussionen und Anregungen sowie für die Versorgung mit Laborgerätschaften und Verbrauchsmaterialien.

Bei Dr. Michael Bolte möchte ich mich für die Einweisung in Theorie und Technik der Röntgendiffraktometrie sowie für sein Engagement und Durchhaltevermögen bei der oft mühseligen Bestimmung diverser Festkörperstrukturen bedanken.

Zu Dank verpflichtet bin ich ebenfalls Dr. Johannes Zimmermann und Reinhard Olbrich, die mich tatkräftig bei der Bewältigung theoretischer und praktischer Probleme im Umgang mit den Kernresonanzspektrometern unterstützten, sowie Marianne Christof und Claudia Rittmeyer für die durchgeführten Elementaranalysen bzw. TXRF-Messungen.

Meinen ehemaligen Laborkollegen Dr. Monika Haberecht, Dr. Franz Dornhaus, Dr. Theresa Kückmann, Jan Schnorr und Dr. Songsong Bao sowie allen anderen Mitgliedern des AK Wagner, namentlich Kerstin Kunz, Linda Kaufmann, Manuela Müller, Andreas Lorbach, Hannes Vitze, David Eckensberger, Kai Ruth, Sebastian Scheuermann, Dr. Alejandro Sanchez-Perucha, Anna Schnurr, Dr. Elena Mutsenek, Aisha Munawar, Frauke Schödel, Ingeborg Sängler, Birgit Dissinger und Martina Nuhn, danke ich für die freundschaftliche und kollegiale Atmosphäre im Arbeitskreis sowie für viele nette Zusammenkünfte nach und auch ausserhalb der Laborarbeit.

Ein grosser Dank gebührt meiner Familie und vor allem meiner Lebensgefährtin Dagmar, die mich während des Studiums und der Promotion mit allen Kräften und rückhaltlos unterstützt haben und so einen grossen Anteil am Gelingen dieser Arbeit tragen.

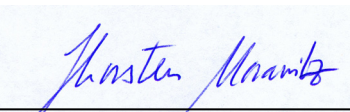
## 9 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

**„Synthese, Reaktivität und Koordinationsverhalten neuartiger  
oligotoper Poly(pyrazol-1-yl)boratliganden“**

selbstständig angefertigt habe, ich mich anderer Hilfsmittel als der in der Arbeit angegebenen nicht bedient habe und dass insbesondere schriftliche Entlehnungen nicht stattgefunden haben, soweit sie in dieser Arbeit nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der entsprechenden Quelle angegeben sind.

Frankfurt am Main, 24.06.2008



---

(Thorsten Morawitz)

## 10 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Bp	Bis(pyrazol-1-yl)borat
Bu	Butyl
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Pentafluorphenyl
cod	1,5-Cyclooctadien
COG	Center of Gravity (Schwerpunkt)
COSY	Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hpz	Pyrazol
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
Kpz	Kaliumpyrazolid
Lipz	Lithiumpyrazolid
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tp	Tris(pyrazol-1-yl)borat
ppm	Parts Per Million
pz	Pyrazol-1-yl
RT	Raumtemperatur
<i>tert</i> / <i>t</i>	tertiär
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]



## 11 Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Morawitz  
Vorname: Thorsten  
Adresse: Jacob-Schiff-Str. 14  
60433 Frankfurt  
Geburtsdatum: 16.11.1979  
Geburtsort: Wiesbaden

### Ausbildung:

6/99 Abitur (Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Frankfurt-Höchst)  
10/99-9/00 Zivildienst am Universitätsklinikum Frankfurt  
10/00-8/05 Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
10/02 Vordiplom (Chemie) an der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
8/05 Diplom (Chemie), Johann Wolfgang Goethe-Universität, Arbeitskreis Prof. Dr. Matthias Wagner; Thema: *Synthese neuartiger difunktioneller Skorpionatliganden*  
09/05-06/08 Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Arbeitskreis Prof. Dr. Matthias Wagner

### Preise und Stipendien:

6/03 Dr. Albert Hloch-Stiftungspreis (bestes Vordiplom im Fach Chemie)  
11/05 Henkel-Förderpreis (bester Studienabschluss im Fach Chemie)  
3/06-2/08 Chemiefonds-Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie

Frankfurt, im Juni 2008